

Série A, N° 454bis
N° d'ordre:
478bis

T H E S E S
présentées
A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE PARIS
pour obtenir
Le Titre de Docteur de l'Université de Paris
Mention Sciences
par
Monique MARTIN

1^{ère} THESE.- Contribution à l'étude des réactions
qui se produisent au sein de l'ammoniac
liquide utilisé comme solvant.

2^{ème} THESE.- Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 28 Juin 1947 devant la Commission d'examen.

Mme Joliot-Curie Président.

M. Bauer

M. Pascal

) Examinateurs.

Série A, N° 454bis
N° d'Ordre:
478bis

T H E S E S
présentées
A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE PARIS

pour obtenir
Le Titre de Docteur de l'Université de Paris
Mention Sciences

par
Monique MARTIN

1^{ère} THESE.- Contribution à l'étude des réactions
qui se produisent au sein de l'ammoniac
liquide utilisé comme solvant.

2^{ème} THESE.- Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 28 Juin 1947 devant la Commission d'examen.

Mme Joliot-Curie	Président.
M. Bauer	) Examineurs.
M. Pascal	



FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

Doyen..... M. J. CABANNES.

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM.....	T	Botanique.
G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
C. MAUGUIN.....	T	Minéralogie.
A. DENJOY.....	T	Théorie des Fonctions.
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et géologie dynamique.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.
Robert LEVY.....	T	Physiologie comparée.
Henri VILLAT.....	T	Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB.....	T	Géologie.
P. PASCAL.....	T	Chimie générale.
M. FRECHET.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Mme RAMART-LUCAS.....	T	Chimie organique.
H. BEGHIN.....	T	Mécanique physique et expérimentale.
FOCH.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER.....	T	Electrotechnique générale.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.
JOB.....	T	Chimie générale.
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY.....	T	Mécanique appliquée.
COMBES.....	T	Physiologie végétale.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.
PERES.....	T	Mécanique rationnelle.
HACKSPILL.....	T	Chimie générale.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.
TOUSSAINT.....	T	Technique aéronautique.
M. CURIE.....	T	Physique (P.C.B.).
G. RIBAUD.....	T	Hautes températures.
CHAZY.....	T	Mécanique analytique.
H. GAULT.....	T	Chimie appliquée.
CROZE.....	T	Physique théorique et physique céleste.
DUPONT.....	T	Théories chimiques.
LANQUINE.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.

VALIRON.....	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.
BARRABÉ.....		Géologie structurale et géologie appliquée.
VAVON.....	T	Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS.....	T	Mathématiques générales.
CHATTON.....	T	Biologie maritime.
AUBEL.....	T	Chimie biologique.
Jacques BOURCART.....		Géographie physique et Géologie dynamique.
Mme JOLIOT-CURIE.....	T	Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.
CABANNES.....	T	Recherches physiques.
GRASSE.....	T	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
PREVOST.....		Chimie organique.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.
CHAUDRON.....	T	Chimie.
WYART.....		Minéralogie.
TEISSIER.....	T	Zoologie.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et Relativité.
MONNIER.....		Physiologie générale.
PIVETEAU.....		Géologie.
ROCARD.....	T	Physique.
H. CARTAN.....		Calcul différentiel.
SCHAEFFER.....	T	Physiologie des fonctions.
LAFFITTE.....		Chimie (P.C.B.).
LERAY.....		Mécanique théorique des fluides.
FAVART.....		Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
COULOMB.....	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN.....		Biologie animale (P.C.B.).
CHRETIEN.....		Analyse et mesures chimiques.
DRACH.....		Evolution des êtres organisés.
CHATELET.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI.....	T	Génétique.
WURMSER.....	T	Biologie physico-chimique.
KASTLER.....		Physique.
BAUER.....	T	Chimie-Physique.
RIVIERE.....		Géologie (P.C.B.).
GAUTHERET.....		Biologie végétale (P.C.B.).
LUCAS.....		Physique.
Max MORAND.....		Physique.
ARNULF.....		Optique appliquée.
A. THOMAS.....		Zoologie.

SOLEILLET.....		Physique.
FORTER.....		Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON.....	T	Astronomie.
FROMAGEOT.....		Chimie biologique.
LAPORTE.....		Physique générale et Radioactivité.

Secrétaire..... Ch. MONIER.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE SUBSTANCES

QUI SE FORMENT DANS L'AMMONIAC LIQUIDE

UTILISÉ COMME SOLVANT

ET DÉPLACEMENT DE CATHIONS

DANS CE MÊME MILIEU

I N T R O D U C T I O N

L'ammoniac liquide se présente sous forme d'un liquide très mobile, incolore. Son point de liquéfaction est de $-33,2^{\circ}$.

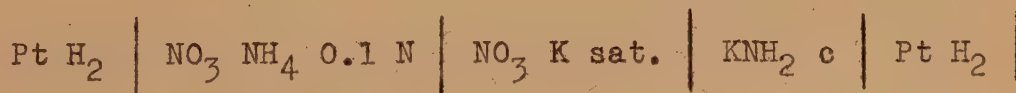
C'est un solvant de très nombreuses matières organiques et minérales. Il ne dissout pas les sulfates, phosphates et oxalates alcalins et alcalino-terreux. Il dissout par contre très facilement les produits organiques.

Il est bon conducteur du courant. Sa dissociation, assez voisine de celle de l'eau, a été étudiée par de nombreux auteurs.

On pense qu'elle se traduit par la relation:



La constante de dissociation évaluée par PLESKOV et MONOSZON, à la suite d'une étude basée sur la mesure de la f.e.m. de la pile:



est donnée comme égale à

$$K = 1,9 \cdot 10^{-33} \text{ à } -50^{\circ} \text{ C.}$$

ce qui représente une assez faible ionisation.

De nombreuses études ont été faites pour essayer de

voir si NH_3 joue uniquement le rôle de solvant ou s'il entre en réaction, produisant de réelles ammoniolyse, ainsi appelées à cause de leur analogie avec les réactions d'hydrolyses correspondantes produites lorsque l'eau est utilisée comme solvant.

De telles réactions peuvent favoriser une préparation considérée ou, au contraire, l'annuler totalement.

Les réactions signalées en bibliographie ont été étudiées soit:

- sous pression atmosphérique à -33°C .
- soit sous haute pression
 - en tubes scellés,
 - dans des autoclaves.

Les résultats dépendent beaucoup des techniques utilisées.

Il est à remarquer que les réactions qui, dans l'eau, sont catalysées par les acides, le seront beaucoup moins dans NH_3 , liquide, où on ne pourra obtenir que de très faibles variations de pH.

Il est signalé que les réactions dans NH_3 liquide ne donnent pas obligatoirement des complexes, mais souvent des amides, imides, nitrures, halogénures d'ammonium, etc...

Plusieurs études ont été faites au point de vue organique. Par contre, la documentation au point de vue minéral est très faible.

Il existe toutefois une liste relative au comportement de nombreux halogénures mis en contact avec NH_3 liquide, ainsi que quelques détails sur les produits résultants.

Certains nitrates, qui nous intéresseront plus spécialement par la suite, ont été étudiés dans leurs réactions avec de l'amidure de potassium.

Pas de résultats précis à ce sujet.

Au total, il semblait intéressant d'essayer de voir si les techniques nouvelles de la radioactivité apporteraient quelques éléments d'information dans ce domaine encore peu exploré.

Le problème que nous avons choisi est celui de l'étude des substances qui se forment quand on mélange une solution dans NH_3 liquide, d'un nitrate métallique et une solution dans ce même solvant d'un sulfure d'arsenic, d'antimoine, d'étain ou d'un séléniure d'arsenic, d'antimoine ou d'étain (1).

Cette question sera étudiée dans la première partie de ce travail.

Nous avons, par ailleurs, étudié quelques réactions d'échange dans le but d'essayer d'éclaircir le mécanisme des réactions qui se produisent dans NH_3 liquide, ainsi que des utilisations de produits radio-actifs pour suivre des déplacements de cations et réaliser des classifications de produits d'après leur solubilité.

Cette étude fera l'objet de la seconde partie.

(1) généralisant ainsi le problème étudié par M.COURTOIS, D.E.S. Paris 1938.

PREMIERE PARTIE

ETUDE DES REACTIONS

QUI SE PRODUISENT AU SEIN DE L'AMMONIAC LIQUIDE

I - PREPARATION ET ETUDE QUALITATIVE DE QUELQUES COMPOSES NOUVEAUX -

Nous allons tout d'abord décrire comment il a été possible de préparer, au sein de NH_3 liquide, toute une série de composés nouveaux.

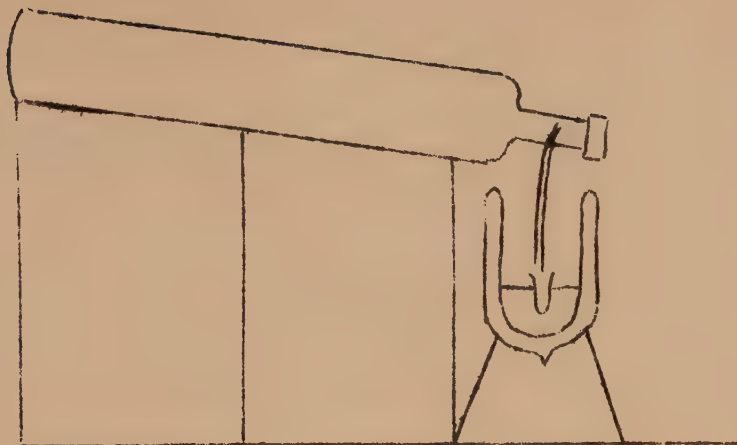
Nous donnerons ensuite quelques indications qualitatives sur ces substances.

A - Mode d'utilisation de NH_3 liquide.

L'ammoniac liquide, fourni par la Société Chimique de la Grande Paroisse, est à 99,96 %, les impuretés étant constituées par de l'azote et des traces d'eau.

Nous avons dû utiliser un dispositif permettant de réaliser les mêmes opérations que dans l'eau: dissolution, filtration, précipitation.

L'ammoniac a été utilisé directement à partir des bouteilles du commerce avec le dispositif suivant permettant de le recueillir dans un Dewar, nécessaire pour la technique adoptée, des manipulations à basse température.



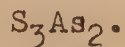
Dans le Dewar, nous avons placé une plaque circulaire en plexiglass, perforée, utilisée comme support général des tubes.

D'autre part, des systèmes en fil de fer ont été utilisés comme suspension des tubes et entonnoirs, et ont permis d'opérer les manipulations vers le fond du Dewar et de rester ainsi dans la zone de température ambiante.

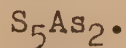
L'agitation pouvait être réalisée soit par l'intermédiaire d'agitateurs, préalablement refroidis, soit par agitation extérieure des tubes.

B - Préparation des produits.

a) Les sulfures.



On dissout de l'arsénite de sodium dans l'eau distillée, puis on ajoute de $S(NH_4)_2$ et on passe en milieu acide $pH = 0$ par addition d'acide chlorhydrique. Le précipité orange obtenu de S_3As_2 est lavé soigneusement et séché à l'air.



Il est préparé de façon identique à partir d'une solu-

tion d'arséniate de Na et séché à l'air.

S_3Sb_2 .

On dissout un sel d'antimoine trivalent et on ajoute du sulfure d'ammonium. On repasse ensuite en milieu acide par addition d'acide chlorhydrique. Le précipité rouge foncé obtenu est lavé soigneusement et séché à l'air.

S_5Sb_2 .

On dissout du sel de Schlippe (Thio-antimoniate de Na) et on acidifie. On obtient le précipité de S_5Sb_2 de couleur assez voisine de celle du précédent sulfure. On lave à l'eau et sèche à l'air.

S_2Sn .

On dissout un sel stannique. On précipite en solution acide par le sulfure d'ammonium. Le précipité jaune d'or obtenu est lavé et séché à l'air. Il se décompose assez facilement.

Se_3Sb_2 .

Il est obtenu par fusion de Sb et de Se. Il se forme un produit noir. On le dissout dans la soude et reprécipite par l'acide chlorhydrique. Le précipité noir obtenu est lavé à l'eau et séché à l'air.

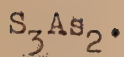
b) Les nitrates.

Ils ont été préparés à partir des carbonates, oxydes ou oxalates en excès, par attaque avec de l'acide nitrique.

Pour éviter toute décomposition, ils ont été concentrés sous vide jusqu'à début de cristallisation, puis desséchés dans un dessiccateur à acide sulfurique.

C - Caractère de solubilité des produits dans NH_3 liquide.

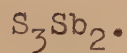
a) Les sulfures.



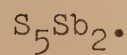
Se dissout facilement, sans agitation, en donnant une solution orange. Il se forme quelquefois, au bout d'un certain temps, un résidu blanchâtre.



Se dissout partiellement en donnant une solution verte plus ou moins foncée, suivant les concentrations utilisées.



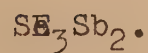
Se dissout partiellement et donne une solution vert-clair.



Se dissout partiellement et donne une solution brunâtre.



Se dissout partiellement et donne une solution jaune.



Se dissout partiellement et donne une solution jaune foncé.

b) Les nitrates.

	<u>Solubilité</u>	<u>Couleur de la solution</u>
Na	totale	incolore
K	"	"
Mg	partielle	"
Ca	complète	"

	<u>Solubilité</u>	<u>couleur de la solution</u>
Er	complète	incolore
Ba	très faible	"
La	totale	"
Ce	"	"
Pr	"	"
Nd	"	"
Mn	"	rose
Co	partielle	jaune
Ni	"	bleu
Cu	totale	bleu foncé
Ag	part.(résidu noir)	incolore
Zn	totale	"
Cd	partielle	"
Hg	part.(résidu noir)	"
Tl	totale	"
Pb	"	"
Bi	insoluble	
UO ₂	" (le produit devient orange)	
Fe	soluble, mais impossible à dessécher	
Al	insoluble	
Th	"	
Cr	"	

Les solutions obtenues ont été utilisées soit directement, soit après filtration.

Les précipitations ont été étudiées dans chaque cas avec les sulfures précédents et toute la gamme des nitrates, en versant, soit le nitrate dans le sulfure, soit le sulfure dans le nitrate. Certaines de ces études ont été faites en collaboration, avec M. R.DAUDEL.

Le tableau suivant résume les faits observés (1).

Nitrat- es de	S_3As_2	S_5As_2	S_3Sb_2	S_2Sn
Na	pas de précipité, même en solution concentrée	pas de précipité, même en solution concentrée	pas de précipité	pas de précipité
K	pas de précipité	pas de précipité	pas de précipité	
Mg	précipité blanc	précipité jaune, lent à se former	précipité jaune clair, lent à se former	précipité jaune clair, lent à se former
Ca	préc.blanc abondant	préc. jaune	préc.jaune cl. lent à se form.	préc. jaune
Sr	blanc abondant	jaune	jaune clair lent à se former	jaune
Ba	blanc	jaune	"	"
La	"	jaune serin	jaune clair	"
Ce	crème	"	"	"
Pr	blanc	"	jaune immédiat	jaune peu abondant
Nd	"	"	jaune, lent à se former	jaune, peu abondant

(1) M.MARTIN et R.DAUDEL, Bulletin de la Société Chimique, T. 13, p.172, 1946.

Nitrat- es de	S_3As_2	S_5As_2	S_3Sb_2	S_2Sn
Mn	rose sale	jaune foncé	jaune	brun clair
Co	crème	violet foncé	brun	" "
Ni	blanc	jaune clair	jaune	jaune
Cu	vert	vert	bleu-vert	bleu-vert
Ag	brun foncé	orange brunit rapidement	brun rouge	br.rouge clair
Zn	blanc très abondant	jaune serin	jaune clair	jaune clair
Cd	blanc	"	"	"
Hg	orange, devient brun, puis noir	orange clair devient brun puis noir	brun foncé, devient noir	brun foncé, devient noir
Tl	rouge, brun- rouge, brun foncé	rouge orange	rouge vif	rouge orange
Pb	jaune à oran- ge suivant la concentration du nitrate	orange clair	orange clair	jaune clair

Les précipités de teintes différentes étaient spécialement observables dans les trois derniers cas de nitrates de Hg, Pb et Tl.

Ces premières études furent faites en utilisant des solutions de sulfures et nitrates contenant respectivement des quantités de produits de 30 à 40 mg. dissoutes dans 4 à 5 cc de NH_3 liquide. nous avons ensuite été amenés à étudier l'influence des concentrations et du temps entre l'addition de chaque goutte de réactif. Les tableaux joints donnent à la fois les compléments sur les précipités, la bibliographie des déri-

vés, contenant les mêmes éléments et préparés par voie sèche, voie humide,, ainsi que les références relatives à ces derniers produits.

D - Caractères des produits obtenus.

Les précipités obtenus, filtrés et lavés à NH_3 liquide, ont été abandonnés à l'air.

On constate dans ces conditions une diminution de volume et, au fur et à mesure de la dessiccation, des variations de teintes.

Molécules contenant	Couleur finale
Pb	noir
Cu	brun très foncé
Ag	brun foncé
Tl	"
Ni	noir
Co	"
Hg	"
Zn	jaune pâle
Cd	jaune d'or
Ba	jaune
Sr	"

Dans les teintes obtenues dans le cas de molécules préparées entre les nitrates variés et le trisulfure d'arsénic, il est possible de remarquer qu'en général, la teinte finale est celle du sulfure du métal ou une superposition des teintes

des sulfures métalliques et du sulfure d'arsenic.

Nous avons pu remarquer également que certaines molécules mises en contact avec une plaque d'aluminium à la température ambiante, se séparaient aussi en leurs deux sulfures constitutifs.

D'autre part, celles qui possédaient un sulfure métallique insoluble en milieu basique le régénéraient en ce milieu et donnaient S_3As_2 en milieu acide.

D'autres, au contraire, ne se décomposaient en libérant les sulfures que sous l'action très énergique de la chaleur. C'est particulièrement le cas de la molécule préparée avec S_3As_2 et le nitrate de zinc.

E - Etude qualitative des composés obtenus.

La séparation observée précédemment nous a conduits à penser que l'anion du sel métallique n'entrait pas dans la molécule.

Nous avons vérifié, par exemple, que l'utilisation des bromures solubles dans NH_3 liquide à la place des nitrates, a donné des précipités analogues.

Nous avons également pu le vérifier par les deux procédés suivants:

a) par la chimie.

La molécule préparée entre Br Tl et S_3As_2 est soigneusement lavée avec NH_3 liquide et est traitée par 2 cc $H_2O + MnO_2 + SO_4H_2$.

On n'observe alors aucun dégagement de brome.

b) par la radio-activité.

La même molécule est préparée avec Br^*Tl , obtenu lui-même par action de Br^*H (voir effet SZILARD CHALMERS sur BrC_2H_5) sur le nitrate de Tl. On mesure ensuite successivement au compteur de Geiger Muller:

- la molécule (12 mg), qui sera désignée ensuite par A ou A'.

Dans ce but, on l'étale en couche très fine sur une plaque d'aluminium.

- un étalon de Br Tl, qui sera désigné ensuite par B ou B' avec le même dispositif (18 mg).

Les valeurs obtenues ont été les suivantes:

- A	60	coups-Minute
- B	570	"
- A'	57	"
- B'	583	"

Ceci montre que l'anion du sel métallique n'entre pas dans la molécule.

Le métal a été caractérisé dans tous les cas sans difficultés.

Le soufre: par action des acides, toutes ces molécules se décomposent avec libération de H_2S .

L'arsenic: à l'état d'arsénio-molybdate ou par la reprécipitation en milieu acide de S_3As_2 .

Groupelement $\text{NH} - \text{NH}_2 - \text{NH}_3$: L'analyse qualitative a également mis en évidence ces groupements.

Avec un papier pH humide, placé au-dessus d'une cap-

sule dans laquelle on chauffe la molécule, préalablement desséchée à l'air, on observe un dégagement d'ammoniac. Ce même dégagement peut être observé par ébullition de la molécule en suspension ou en dissolution, suivant le cas, dans une solution de soude.

II - ETUDE QUANTITATIVE DES COMPOSES OBTENUS PRECEDEMMENT -

Dans le but de compléter les informations que nous avons déjà obtenues au sujet des composés en discussion, il nous a semblé nécessaire d'entreprendre des études quantitatives.

Les procédés chimiques classiques de l'analyse ne permettant pas de faire aisément de telles études, et conduisant souvent à des résultats peu précis, il nous a semblé intéressant d'utiliser simultanément ces procédés classiques et ceux de l'analyse radio-chimique.

Avant de pouvoir utiliser ces derniers, il était utile de préciser les techniques employées en radio-analyse pour déterminer les formules des corps.

Nous avons donc commencé par les mettre au point.

A - Détermination des formules par radio-activité.

L'activité d'un élément est caractéristique de celui-ci est indépendante de la combinaison chimique dans laquelle il se trouve, ainsi que des variations d'états physiques, de températures, ...

Ces propriétés ont été utilisées pour déceler des corps dont l'analyse chimique était très difficile à réaliser.

D'autre part, l'activité d'un élément est proportionnelle à la masse de cet élément.

Cette propriété a été utilisée pour mettre au point des dosages qui se sont révélés d'une grande sensibilité.

Elle présente de nombreux avantages: elle limite au minimum les manipulations, les quantités de matière à utiliser, et permet d'éviter la décomposition de certains produits.

Elle est cependant limitée au nombre de corps s'activant facilement et, les erreurs provenant en particulier des mesures, sont soumises au fonctionnement du compteur de Geiger-Muller.

Nous avons pensé qu'une telle méthode permettant d'analyser des mélanges de produits tels que Cl^- Br^- et I^- (1) pourrait être utilisée à la détermination des formules des molécules.

Dans le but de la vérifier, nous l'avons appliquée à deux molécules de composition bien connue



a) Cas du BrAg.

Mode opératoire. Nous avons été amenés à activer au cyclotron du Collège de France, du bromure de potassium et du nitrate d'argent cristallisés, pendant une durée de 5 à 6 heures.

(1) P.DAUDEL, Thèse, Paris.

(2) C.R. 1945, T.220, p.659,661 (M.MARTIN et R.DAUDEL).

Nous avons préparé trois précipités de bromure d'argent.

Les périodes étant:

Période Br: 2.54 H

Période Ag: 2,5 m

(période principale)

1) Br^*Ag

2) BrAg^*

3) Br^*Ag^*

et nous avons pu montrer que si les poids des trois précipités sont équivalents, on obtient la relation:

$$\text{activité 3} = \text{activité II} + \text{activité 1.}$$

Nous avons préparé quatre solutions:

1) 62 mg Br^*K dans 2 cc H_2O

2) 90 mg NO_3Ag^* dans 2 cc H_2O

3) 62 mg BrK inactif dans 2 cc H_2O

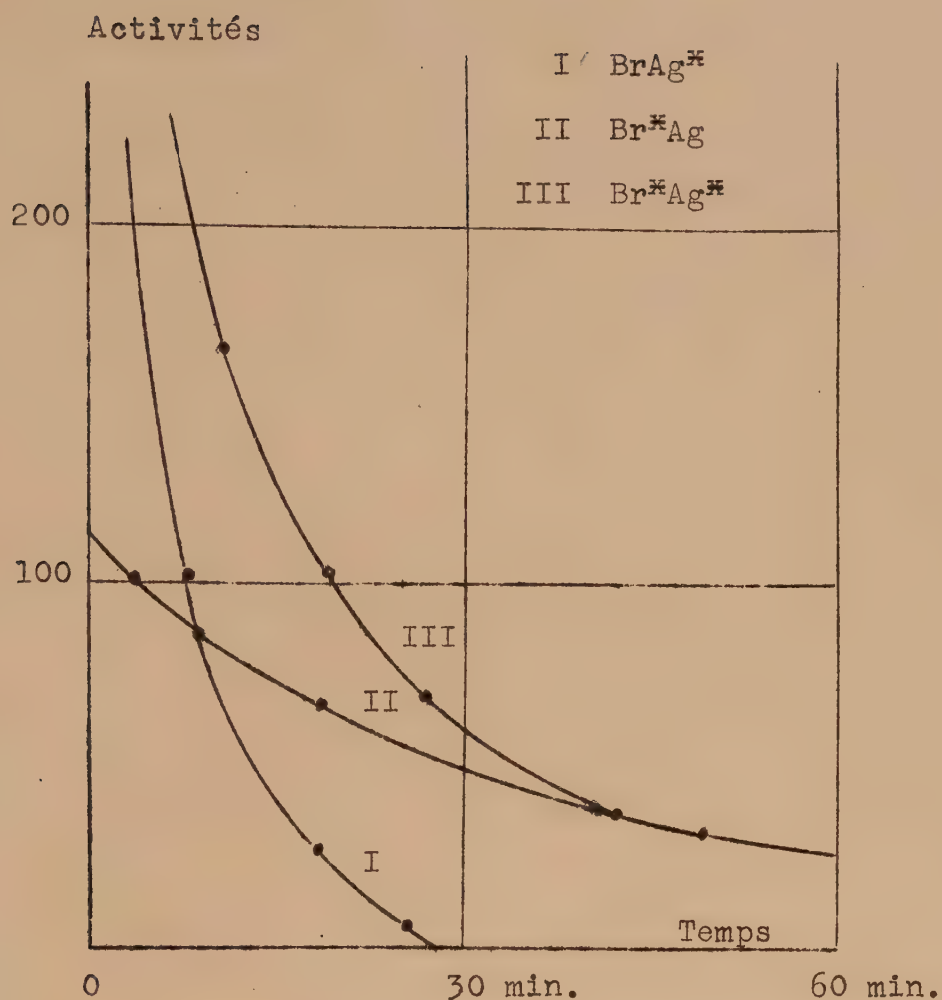
4) 90 mg NO_3Ag inactif dans 2 cc H_2O .

Nous avons ensuite réalisé les précipitations de la manière suivante:

1) 1 cc de la solution 1	+	1 cc de la solution 2	Br^*Ag^*
1 cc	"	1 + 1 cc	" 4 Br^*Ag
1 cc	"	2 + 1 cc	" 3 BrAg^*

Les trois précipités ont été soigneusement lavés et mesurés successivement au compteur de Geiger-Muller.

Les courbes ci-après consignent les résultats obtenus.



b) Cas de Br_2Mn .

Préparation d'isotopes très actifs.

Dans le but de concentrer une plus grande activité sur de faibles quantités de matière, nous avons préparé le brome actif, effet SZIL ARD-CHALMERS, et le manganèse actif par effet Szilard-Chalmers.

Préparation du Brome.

BrC_2H_5 (1 litre) est mis à activer au cyclotron 5 heures environ et additionné de:

- 10 cc H_2O

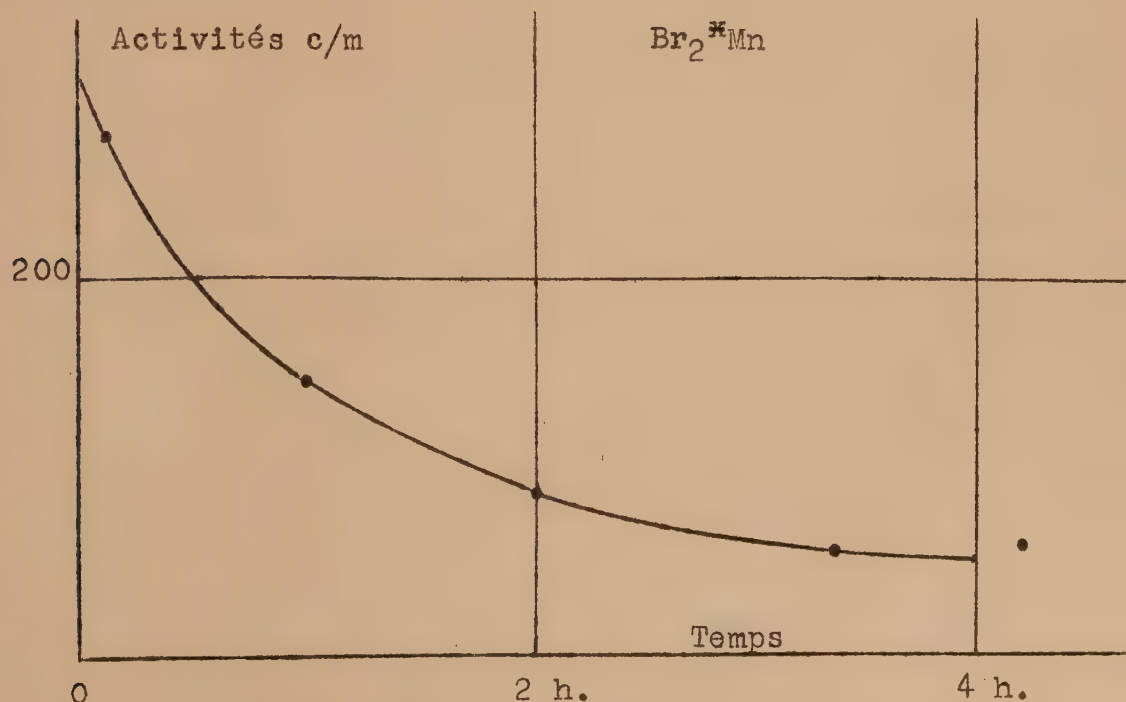
- 5 cc d'une solution de BrH correspondant à 150 mg de BrH.

Le rôle de cet acide bromhydrique est de servir d'entraîneur.

Au cours de l'activation de BrC_2H_5 , certaines molécules se coupent et fournissent des ions Br^{*} . L'acide ajouté permet de les entraîner et, par suite, de les recueillir.

Il suffit d'agiter énergiquement dans une ampoule à décanter le bromure, l'eau et l'acide bromhydrique, et de récupérer la couche aqueuse contenant $Br^{*}H$.

Pour vérifier la décroissance d'activité du Br ainsi obtenu (période: 2,54 H) nous avons préparé $Br_2^{*}Mn$ par réaction de l'acide sur $Mn(OH)_2$ et l'avons étudié au compteur de Geiger-Muller.



Préparation du Manganèse.

MnO_4K activé au cyclotron, l'effet Szilard se manifeste en particulier par la formation d'ions Mn^{+2*}

L'entraîneur est ici du nitrate de manganèse.

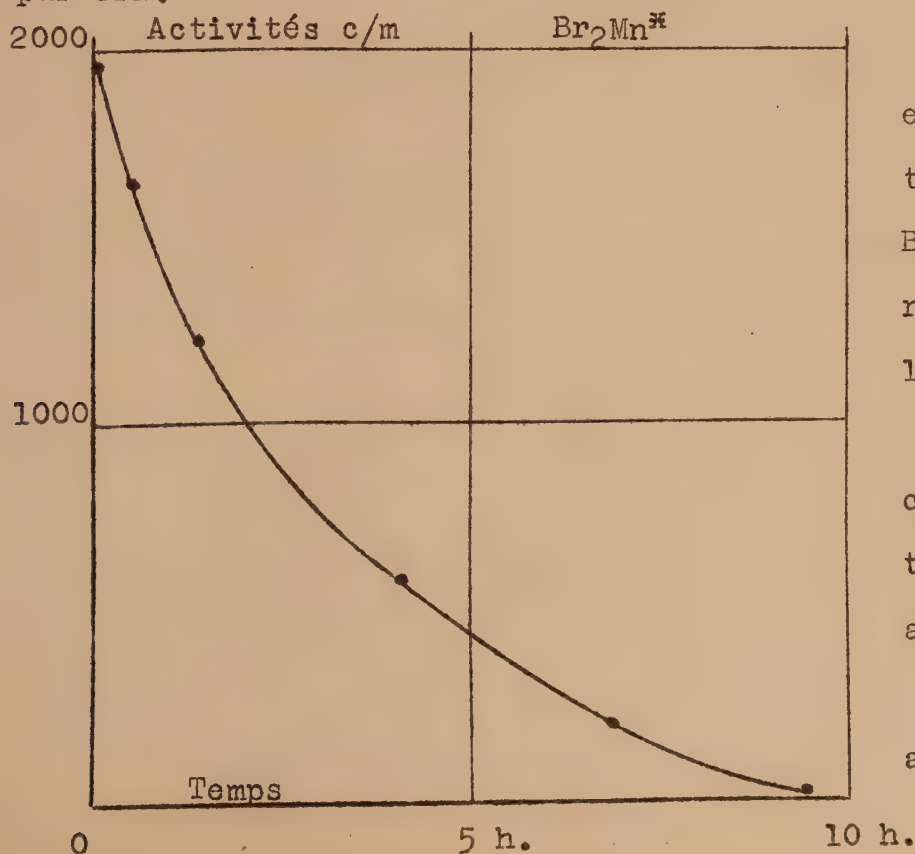
Pour 10 g MnO_4K , activé trois heures:

- on dissout dans 400 cc H_2O ,
- on ajoute:
 - 8 cc solution de $(\text{NO}_3)_2\text{Mn}$ correspondant à 160 mg de $(\text{NO}_3)_2\text{Mn}$,
 - 12 cc de KOH à 5 %.

On précipite ainsi $\text{Mn}(\text{OH})_2$. La filtration est lente et provoque la transformation partielle de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ en MnO_2 .

Ce dernier est d'ailleurs aussi facilement attaqué

par BrH .



Le précipité est lavé et attaqué par 5 cc de BrH inactif correspondant à 160 mg.

La solution obtenue est filtrée et évaporée au bain sulfurique.

On obtient ainsi Br_2Mn^{*} dont

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

DEPARTMENT OF THE HISTORY OF ARTS AND ARCHITECTURE

THE HISTORY OF ARTS AND ARCHITECTURE

THE HISTORY OF ARTS AND ARCHITECTURE

THE HISTORY OF ARTS AND ARCHITECTURE

THE HISTORY OF ARTS AND ARCHITECTURE

1911

THE HISTORY OF ARTS AND ARCHITECTURE

1911

THE HISTORY OF ARTS AND ARCHITECTURE

THE HISTORY OF ARTS AND ARCHITECTURE

THE HISTORY OF ARTS AND ARCHITECTURE

THE HISTORY OF ARTS AND ARCHITECTURE

THE HISTORY OF ARTS AND ARCHITECTURE

THE HISTORY OF ARTS AND ARCHITECTURE

THE HISTORY OF ARTS AND ARCHITECTURE

THE HISTORY OF ARTS AND ARCHITECTURE

THE HISTORY OF ARTS AND ARCHITECTURE

THE HISTORY OF ARTS AND ARCHITECTURE

THE HISTORY OF ARTS AND ARCHITECTURE

THE HISTORY OF ARTS AND ARCHITECTURE

THE HISTORY OF ARTS AND ARCHITECTURE

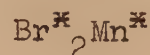
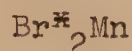
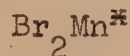
THE HISTORY OF ARTS AND ARCHITECTURE

THE HISTORY OF ARTS AND ARCHITECTURE

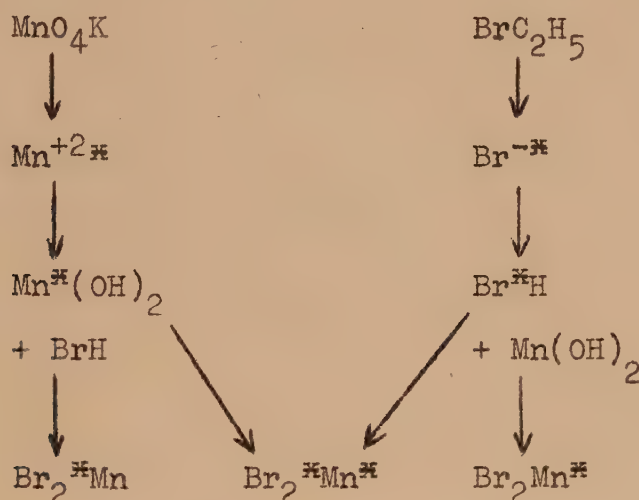
1911

on étudie la décroissance d'activité (période: 2.6 H).

En possession de ces éléments très actifs, nous avons pu préparer les trois précipités suivants:



d'après le schéma suivant:



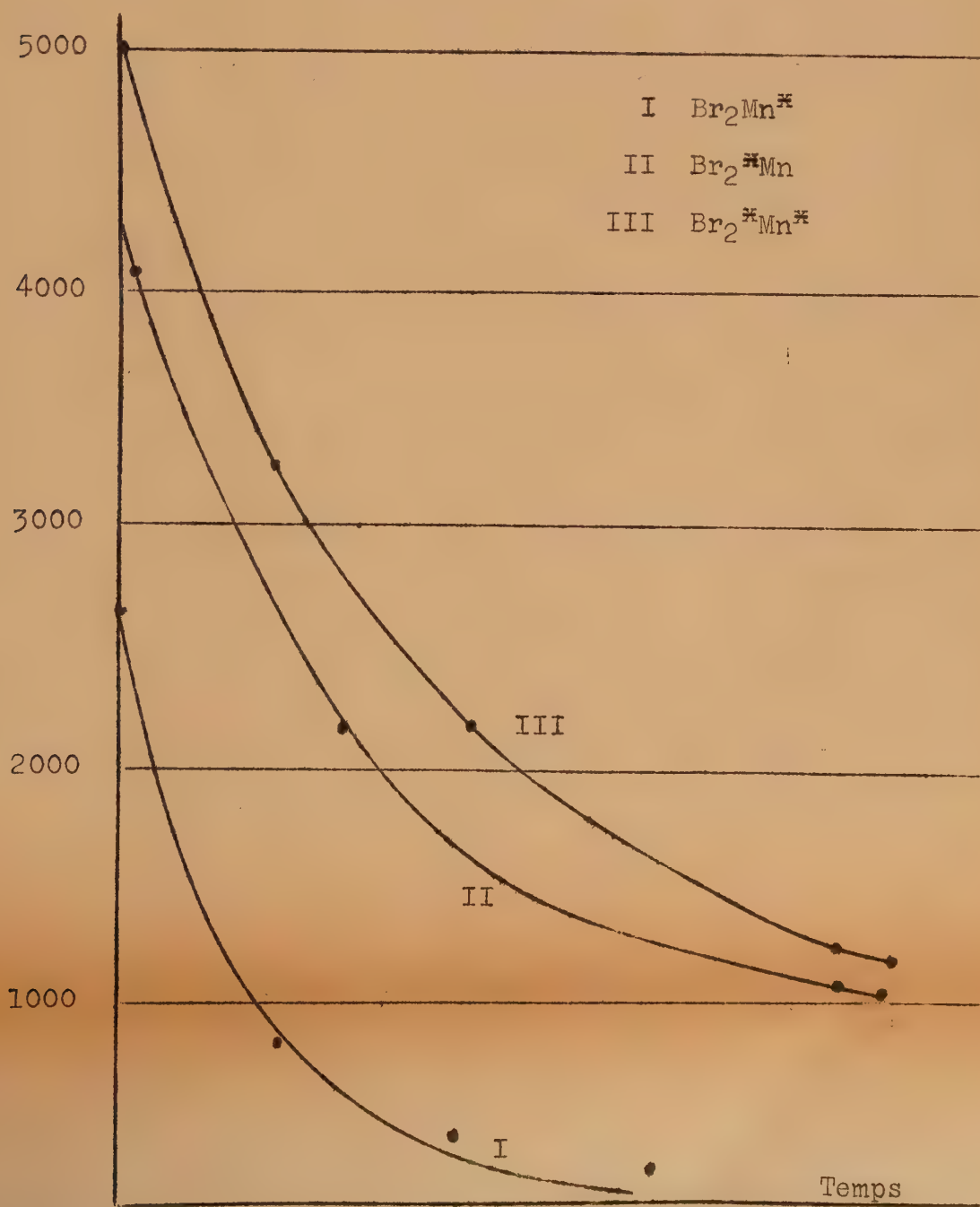
Plusieurs essais ont été réalisés.

- Les premiers sur des quantités de l'ordre de 1 à 5 mg.
- Les autres sur des quantités de 0,01 à 0,05 mg.

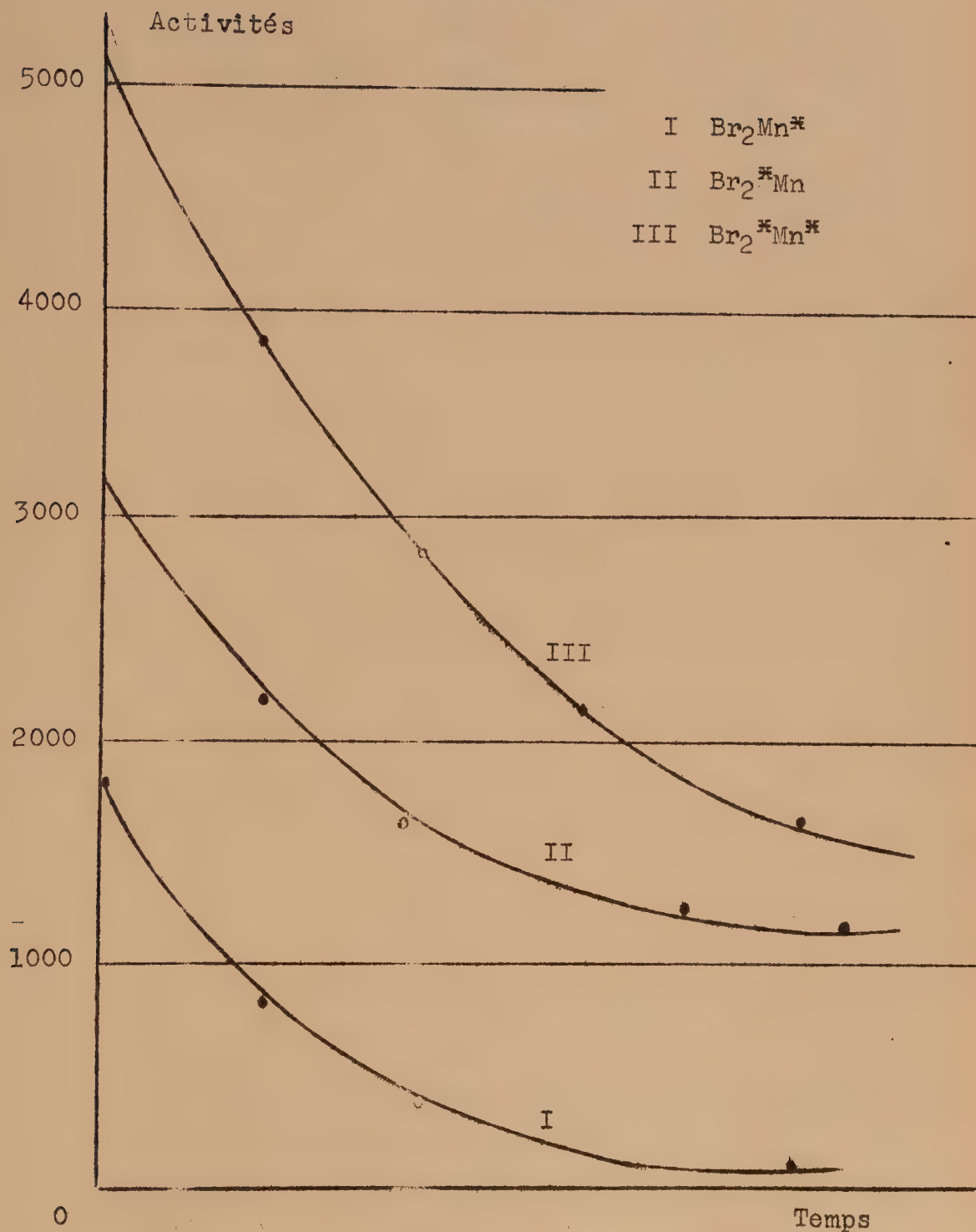
Résultats

<u>Poids de Br</u>	<u>Premier essai</u>	<u>Deuxième essai</u>
Br utilisé dans $\text{Br}_2^* \text{Mn}^*$	1,4 mg	2,59 mg
activité finale (Br)	702	942
activité calculée	712	1.035
Différence	10	93
erreur en poids	0,02 mg	0,07 mg
erreur relative	0,015 par excès	0,03

<u>Poids de Mn</u>	<u>Premier essai</u>	<u>Deuxième essai</u>
Mn utilisé dans $\text{Br}_2^* \text{Mn}^*$	0,5 mg	0,88 mg
activité totale	1.903	2.941
activité de 1,4 mg de Br au même instant	1.706	2.734
activité du Mn correspondant	197	207
activité calculée	240	124
différence	43	83
différence en poids	0,04 mg	0,06 mg
erreur relative	0,08	0,07





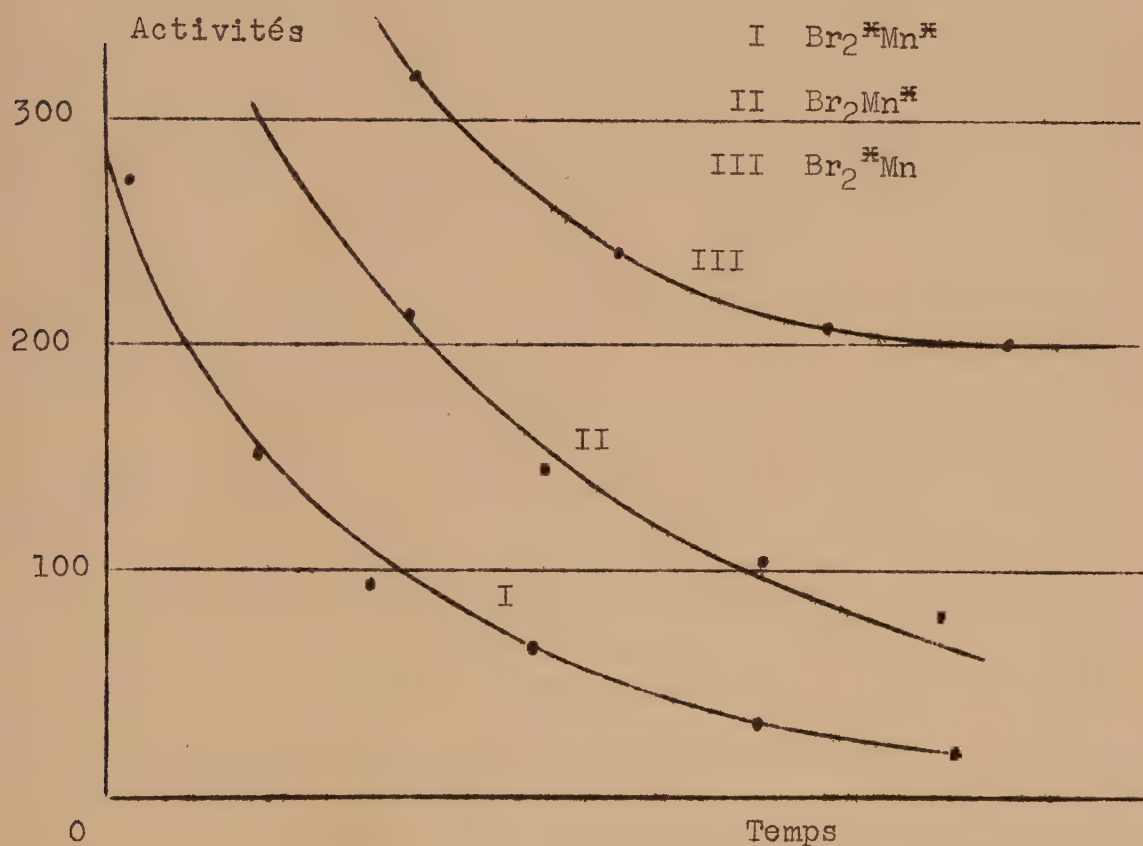


Le troisième essai a été réalisé sur de très faibles quantités.



$\text{Br}_2 \text{Mn}^{\#}$	0,015 mg
$\text{Br}_2^{\#} \text{Mn}$	0,02
$\text{Br}_2^{\#} \text{Mn}^{\#}$ pesé	0,02
obtenu par calcul 0,017	

Possibilité d'opérer sur des petites quantités sans les peser.



Ces études ont montré qu'en faisant les dosages de Br et Ag d'une part, et de Mn et Br, d'autre part, on retrouvait bien, par radio-activité, les rapports:

$$\frac{\text{Br}}{\text{Ag}} = 1$$

$$\frac{\text{Br}}{\text{Mn}} = 2$$

1. The first part of the paper
 2. The second part of the paper
 3. The third part of the paper
 4. The fourth part of the paper

1. The first part of the paper
 2. The second part of the paper
 3. The third part of the paper
 4. The fourth part of the paper



1. The first part of the paper
 2. The second part of the paper
 3. The third part of the paper
 4. The fourth part of the paper

La possibilité de déterminer les formules par ce procédé est limitée par les possibilités d'activations des produits et par le fait que les éléments utilisés doivent avoir des périodes ou des absorptions dans les écrans suffisamment différentes pour être facilement décelées.

Le but de cette étude était l'application de ce procédé d'analyse radio-chimique aux molécules préparées dans l'ammoniac liquide qui paraissaient à priori assez difficiles à étudier chimiquement.

B - Etude quantitative. Dosage du métal, du soufre et de l'arsenic.

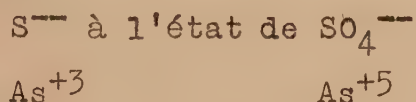
a) Etude chimique.

Procédé de mise en solutions.

Il a été vérifié que les molécules préparées par mélange de solutions dans NH_3 liquide d'un nitrate d'une part, et d'un des sulfures précédemment envisagés, donnent des résidus insolubles en milieu ammoniacal ou neutre, suivant les cas.

Si l'on passe en milieu acide, il y a décomposition du produit avec libération d'hydrogène sulfuré.

Nous avons, sur les conseils de M. le Professeur CHARLOT envisagé une attaque oxydante, capable de stabiliser:



le métal n'étant transformé que lorsqu'il est oxydable, dans les conditions opératoires.

Pratiquement, on prépare la solution de nitrate,

d'une part, et celle de sulfure d'autre part, et on effectue la précipitation.

Le précipité obtenu est filtré sur papier dans le Dewar et lavé avec NH_3 liquide plusieurs fois consécutives, dans le but de séparer les excès de réactif.

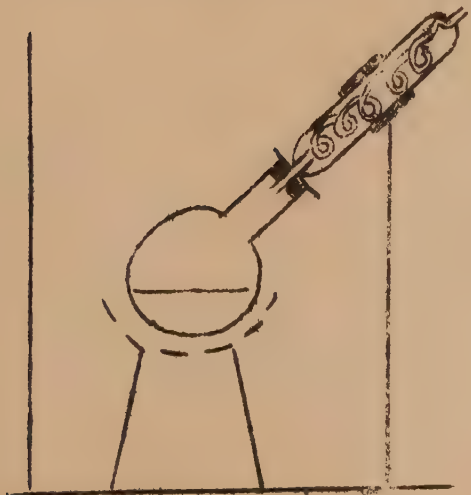
Puis, ce précipité est immédiatement attaqué par:
- 30 H_2O_2 à 130 volumes dilués dix fois.

Cette réaction est assez violente et nécessite une grande quantité d'eau oxygénée qui oxyde d'abord l'ammoniac en excès.

Le résultat de cette attaque est placé dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux et soumis à douce ébullition pour chasser l'excès d'oxygène.

La solution étudiée est obligatoirement ammoniacale, du fait de la préparation du produit. Ce pH basique assure une complète oxydation de l'arsenic et du soufre.

Nous avons vérifié que l'ébullition ne provoquait pas de produits tels que S ou As en plaçant à l'extrémité de



l'appareil un tube à dégagement aboutissant dans une solution de NaOH , et en analysant cette dernière après l'attaque.

Le produit est ensuite refroidi lentement, selon les cas: le résultat de cette attaque est:

1°) une solution,

2°) une solution et un précipité.

Elle est restée ammoniacale.

Dans la majeure partie des cas, on obtiendra la solubilité totale en repassant en milieu acide, par addition d'acide chlorhydrique au 1/5.

Nous allons étudier quelques cas particuliers:

Ag. La molécule obtenue par action d'une solution de NO_3Ag sur une solution de S_3As_2 , ne peut pas être mise en solution par ce procédé.

Cu. La molécule obtenue à partir de $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$ et S_3As_2 donne par attaque avec H_2O_2 d'abord un résidu insoluble brun-rouge. A l'ébullition, ce précipité semble disparaître partiellement pour donner place à une solution verte et à un précipité noir insoluble.

Il y aurait peut-être, dans ce cas, des réductions successives du Cu. Ces phénomènes ont également été signalés par certains auteurs américains qui disent: "le précipité vert obtenu, chauffé lentement, donne un résidu noir (1)".

La molécule étudiée a été, pour des raisons de mise en solution aisée, celle obtenue à partir du $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}$ et successivement des sulfures d'arsenic trivalent et pentavalent.

Les concentrations utilisées, non déterminées, conduisent à des résultats discordants faisant penser à l'existence de mélanges. Les résultats suivants sont établis en partant de poids de substance, bien déterminés.

Méthodes de dosage utilisées.

Les différentes méthodes de dosages ont été mises au point sur des solutions préparées à cet effet en dissolvant une quantité connue pesée à la microbalance d'un dérivé de l'élément à doser dont la formule est bien déterminée.

A la solution ainsi obtenue correspondent
la valeur calculée, obtenue à partir du poids de substance utilisée et de sa formule,

la valeur trouvée, correspondant aux dosages dans les conditions.

Soufre. Le soufre est dosé à l'état de SO_4Ba , milieu réactionnel

- acide

- $\text{pH} = 1$

Dans ces conditions l'arséniate de Ba est soluble.

Réactif. Cl_2Ba , 2 H_2O , utilisé en solution à 5 %.

Mode opératoire.

La solution étudiée est amenée à $\text{pH} 1$. On ajoute une fois et demi la quantité de Cl_2Ba nécessaire (environ 3 à 5 cc pour 20 à 30 mg).

On agite.

On laisse déposer.

On filtre sur verre fritté N° 4.

On lave soigneusement à l'eau bouillante et on sèche à l'étuve à 110° , à poids constant.

Le poids de soufre est donné par la relation:

$$\frac{S}{SO_4Ba} = 0,1373$$

Les différentes causes d'erreurs ont été étudiées au préalable sur des solutions connues:

- à partir d'une solution sulfurique:

en S

<u>Valeur calculée</u>	<u>Valeurs trouvées</u>
16 mg 27 / 10 cc	16 mg 24
	15 mg 96

- à partir d'une solution de SNa_2 , oxydée dans les mêmes conditions que celles nécessitées par l'attaque des molécules:

en S

<u>Valeur calculée</u>	<u>Valeurs trouvées</u>
17,03	17,45
	17,96

- en présence d'un sel de Zn:

en S

<u>Valeur calculée</u>	<u>Valeurs trouvées</u>
17,21	17,62
	17,70

Toutes les pesées ont été faites à la microbalance, après étude de la courbe de réhydratation des creusets.

Les valeurs ont été notées et les calculs basés sur la valeur à la vingtième minute de présence du produit dans la balance, qui correspond à la stabilisation.

Arsenic. Dosé à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien.

Milieu réactionnel:

Le sulfate et l'arséniate du métal contenus dans la molécule étudiée doivent être solubles en milieu ammoniacal (ce qui est le cas du Zn).

Réactif. ClNH_4 en solution saturée,

NH_4OH 4 N

NH_4OH N/2

50 g Cl_2Mg }
100 g ClNH_4 } compléter à 500 cc

On ajoute NH_4OH en excès et on laisse reposer une nuit. On filtre et on amène à 1.000 cc.

Mode opératoire.

A la solution ammoniacale du produit à doser, qui ne doit pas présenter de trouble, même au bout d'un certain temps, on ajoute pour 25 mg d'As à doser:

- 5 cc de la solution de ClNH_4

- 20 cc de réactif.

On laisse déposer une nuit, on filtre sur une fritte N° 4. On lave avec NH_4OH N/2 et on sèche à l'étuve à 100°.

Le poids d'As est donné par la relation:

$$\frac{\text{As}}{\text{arséniate}} = 0,3947$$

Nous avons étudié au préalable ce dosage:

- à partir d'une solution connue d'arséniate:

<u>Valeur calculée</u>	<u>Valeurs trouvées</u>
------------------------	-------------------------

25,08

23,78

24,06

- en présence d'un sel de Zn:

<u>Valeur calculée</u>	<u>Valeurs trouvées</u>
37	35,48

- à partir d'une solution As_2O_3 dans NaOH oxydée:

25,28	24,8
	25,15

Dosage du zinc. A l'état de mercurisulfocyanure de Zn.

Milieu réactionnel: Neutralisé au début de précipitation.

Réactif:

Cl_2Hg 27 g

SCNNH_4 39 g

eau pour faire 1.000 cc

Mode opératoire: Neutraliser la solution. Amener à 100 cc

(de manière à avoir une concentration de Zn de l'ordre de 10 mg).

Ajouter 25 cc de réactif.

Agiter jusqu'au début de précipitation.

Laisser reposer 12 heures.

Filtrer sur verre fritté N° 4.

Laver avec le réactif dilué 50 fois.

Sécher à 100° .

Le poids de Zn est donné par:

$$\frac{\text{Zn}}{\text{Hg}(\text{SCN})_4 \text{ Zn}} = 0.1312$$

Etude préalable.

Solution de nitrate de Zn.

<u>Valeur calculée</u>	<u>Valeurs trouvées</u>
------------------------	-------------------------

26,17	26,57
	26,11

- en présence de SO_4^{-2} et As^{+5}

74,01	74,48
	75,90

Résultats généraux:

Les résultats réunis dans les tableaux montrent les limites observées sur cinq essais faits dans les mêmes conditions.

Les résultats suivants se rapportent à la molécule préparée entre le nitrate de Zn et le trisulfure d'arsénic.

Les deux premiers sont relatifs à des dosages faits sur deux moitiés de solutions provenant d'une même molécule.

Les concentrations utilisées ont été, pour 4 cc NH_3 :

S_3As_2 104 mg
 $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}$ 117 mg.

Poids en mg.

SO_4Ba Arséniate Mercurisulfocyanure		117.94 39.50 68.12	117.91 39.24 68.78	
	Poids	Nombre d'atomes	Poids	Nombre d'atomes
S	15.05 à 16.33	0.47 à 0.513	15.05 à 16.33	0.47 à 0.513
As	15.82 à 15.07	0.210 à 0.200	15.88 à 15.09	0.211 à 0.201
Zn	9.20 à 9.33	0.141 à 0.143	9.20 à 9.33	0.141 à 0.143

RAPPORTS

S	
As	2,22 à 2,55
As	
Zn	1,38 à 1,49
Zn	
S	0,27 à 0,31

Les essais suivants sont dûs à des solutions de molécules repréparées dans chaque cas.

On remarquera que de très faibles variations de concentrations des solutions initiales entraînent des différences notables des résultats.

Ceci conduit à penser que les produits formés au sein de NH_3 liquide sont des mélanges, ce qui correspond aux indications bibliographiques relatives aux dérivés correspondants préparés par voie sèche ou humide; aux difficultés rencontrées au cours des analyses quantitatives, à la formation des différentes couleurs de précipités, quelquefois par simple addition d'une goutte supplémentaire de réactif, aux variations de couleurs au lavage avec NH_3 de certains précipités.

POIDS UTILISES

S_3As_2	106 mg	107 mg
$(\text{NO}_3)_2\text{Zn}$	113 mg	113 mg

POIDS OBTENUS

SO_4Ba	107,11	73
Arséniate	37,76	23,15
Mercurisulfo-	60,06	54,06
cyanure		

	Poids	Nombre d'atomes	Poids	Nombre d'atomes
S	14,83 à 14,56	0,463 à 0,455	10,17 à 9,89	0,317 à 0,306
As	15,29 à 14,50	0,204 à 0,193	9,49 à 8,73	0,126 à 0,116
Zn	8,01 à 7,74	0,123 à 0,120	7,22 à 7,08	0,111 à 0,108

RAPPORTS

$\frac{S}{As}$	2,22 à 2,39	2,42 à 2,72
$\frac{As}{Zn}$	1,5 à 1,7	1,16 à 1,05
$\frac{Zn}{S}$	0,26 à 0,27	0,34 à 0,36

L'étude suivante a été faite en utilisant les poids initiaux de substances totalement différentes:

POIDS UTILISES

S_3As_2	50 mg
$(NO_3)_2Zn$	201 mg

POIDS OBTENUS

SO_4Ba	37,15
Arséniate	24,21
mercurisulfocyanure	65,54

	<u>Poids</u>	<u>Nombre d'atomes</u>
S	5,10 à 5,23	0,159 à 0,163
As	9,16 à 9,95	0,122 à 0,132
Zn	8,46 à 8,75	0,130 à 0,134

RAPPORTS

$\frac{S}{As}$	1,20 à 1,33
$\frac{As}{Zn}$	0,91 à 1,01
$\frac{Zn}{S}$	0,79 à 0,89

Les résultats suivants se rapportent à l'étude par les mêmes procédés de la molécule formée entre le nitrate de Zn et le pentasulfure d'arsenic.

S_3As_2	200 mg	200 g
$(NO_3)_2Zn$	200 mg	207 mg
SO_4Ba	29,54	38,68
Arséniate	11,55	18,09
mercurisulfo- cyanure	31,4	32,96

	Poids	Nombre d'atomes	Poids	Nombre d'atomes
S	3,98 à 4,20	0,124 à 0,131	5,17 à 5,86	0,161 à 0,183
As	4,16 à 4,95	0,055 à 0,065	6,7 à 7,49	0,089 à 0,099
Zn	4,05 à 4,25	0,062 à 0,065	4,19 à 4,46	0,064 à 0,068

RAPPORTS

$\frac{S}{As}$	1,9 à 2,39	1,6 à 2,1
$\frac{As}{Zn}$	0,84 à 1,04	1,2 à 1,5
$\frac{Zn}{S}$	0,47 à 0,52	0,64 à 0,76

b) Etude par la chimie et la radio-activité.

Les études suivantes ont été faites en utilisant d'une part la méthode chimique, d'autre part, la méthode de détermination des molécules par radio-activité, mise au point sur l'étude de Br_2Mn et BrAg .

Nous y avons ajouté un complément, la molécule étant étudiée par radio-activité, soit directement, soit après mise en solution et reprécipitation.

Elle ne nous a malheureusement pas permis de doser le soufre.

Pour des raisons d'activation, nous avons dû utiliser la molécule formée entre le trisulfure d'arsenic et le nitrate de lanthane.

Les essais faits sur d'autres molécules ont amené des difficultés expérimentales, soit à cause des périodes trop courtes, soit à cause de la disproportion entre les puissances d'activation du métal et de l'As.

Partie chimique.

Le procédé d'attaque de la molécule est toujours le même, ainsi que les dosages du S et de As.

Pour le lanthane, on le dose à l'état de La_2O_3 .

Méthode: On concentre la solution à 150 cc. On passe en milieu $\text{ClH N}/2$ et on chauffe à 60° . On ajoute 30 cc de $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$, en solution saturée et on laisse au bain-marie pendant 24 heures.

Le précipité est lent à se former lorsqu'on opère sur de petites quantités (20 mg).

On filtre sur papier et on lave à l'acide oxalique à 1 % et calcine.

On pèse La_2O_3 .

Dosages sur des solutions connues.

<u>Quantité calculée de La dans la solution utilisée.</u>	<u>Valeurs trouvées par dosage.</u>
72,41	71,46 73,82

Partie radio-active, sans séparation chimique.

On prépare la molécule entre S_3As_2 et $(\text{NO}_3)_3\text{La}$ comme pour les études précédentes. On la lave soigneusement avec l'ammoniac liquide.

On filtre et on prend une partie de la molécule ainsi préparée et on l'étale sur une plaque d'aluminium comme suit. On recouvre d'un papier de cellophane maintenant le produit en place.



On prépare, en utilisant le même dispositif:

- un étalon d'As sous forme d'arséniate ammoniaco-magnésien,
- un étalon de La sous forme d'oxyde de La.

Ces étalons sont soigneusement pesés à la micro-balance.

On obtient ainsi trois plaques à mesurer simultanément au compteur de Geiger Muller.

Dans le cas présent, on ne pourra pas utiliser la méthode décrite pour BrAg et Br_2Mn car les périodes de As: 1,08 j

et La: 1,30 j sont trop voisines. On utilisera donc les absorptions vis-à-vis d'un écran donné.

Nous avons utilisé un écran d'aluminium de densité 0,137/cm² dans lequel les activités de La et As sont différemment absorbées, de 86 % pour As et 98 % pour La, environ. On réalise successivement les mesures avec et sans écran et on établit le système d'équation indiqué ci-dessous.

Les mesures sont réparties comme suit:

<u>sans écran</u>	<u>avec écran</u>
Etalon As	Etalon As
Etalon La	Etalon La
Molécule étudiée	Molécule étudiée

En posant:

B = activité totale de la molécule sans écran

A = activité de la molécule avec écran

α = activité de l'étalon As sans écran

α' = activité de l'étalon As avec écran

β = activité de l'étalon La sans écran

β' = activité de l'étalon La avec écran

On pourra établir la relation

$$\begin{cases} \text{act. As} + \text{act. La} = B \\ \frac{\alpha'}{\alpha} \text{ act. As} + \frac{\beta'}{\beta} \text{ act. La} = A \end{cases}$$

On peut appeler:

x activité As dans la molécule

y activité La dans la molécule

$$\begin{cases} x + y = B \\ \frac{\alpha'}{\alpha} x + \frac{\beta'}{\beta} y = A \end{cases}$$

La résolution donnera les activités x et y qui, ramenées aux activités des étalons permettront de connaître les poids d'As et de La contenus dans la molécule étudiée.

Cette méthode est rapide, ne nécessite que peu de produit, mais elle est soumise au fait que les éléments actifs contenus dans la molécule étudiée doivent posséder, soit des périodes différentes, soit des absorptions dans un même écran différentes et des puissances d'activation assez voisines pour que l'un des éléments actifs ne risque pas de masquer les autres.

Partie radio-active, avec séparations chimiques.

La molécule préparée dans l'ammoniac est mise en solution par le procédé déjà signalé.

On partage la solution en trois parties et on précipite:

- oxalate de La,
- arséniate ammoniaco-magnésien, le soufre ne pouvant être étudié.

On mesure successivement les activités obtenues sur les deux précipités, ainsi que les étalons.

Le tableau suivant résume, pour une même molécule, les valeurs obtenues par ces trois méthodes de dosage. Les valeurs indiquées dans ce tableau correspondent aux limites d'erreurs observées sur 5 essais réalisés dans les mêmes conditions.

POIDS UTILISES

S_3As_2	72 mg
$(NO_3)_2La$	261 mg

	<u>Voie chimique</u>	<u>RAPPORTS</u>	
		<u>r.a. directe</u>	<u>r.a. indirecte</u>
$\frac{S}{As}$	1,22 à 1,31		
$\frac{La}{As}$	1,37 à 1,46	1,38 à 1,49	1,45 à 1,56
$\frac{S}{La}$	0,87 à 0,92		

A titre de complément, le tableau suivant donne le résultat d'un deuxième dosage (voie chimique) sur des concentrations initiales légèrement différentes.

POIDS UTILISES

S_3As_2	77 mg
$(NO_3)_3La$	250 mg

RAPPORTS

$\frac{S}{As}$	1,45 à 1,59
$\frac{La}{As}$	1,55 à 1,76
$\frac{S}{La}$	0,86 à 0,97

C - Etude quantitative. Etude de la présence de groupements NH_2 , NH_2 ou NH_3 .

Peu d'études ont été jusqu'alors réalisées pour mettre en évidence le caractère réactif de l'ammoniac liquide en plus de son caractère de solvant.

Les quelques renseignements sur cette question sont assez contradictoires et peu nombreux. Le seul renseignement que l'on peut en tirer est que l'ammoniac entre en réaction ou en molécules de cristallisations.

1. The first part of the

second part of the

third part of the

fourth part of the

fifth part of the

sixth part of the

seventh part of the

eighth part of the

ninth part of the

tenth part of the

eleventh part of the

twelfth part of the

thirteenth part of the

fourteenth part of the

fifteenth part of the

sixteenth part of the

seventeenth part of the

eighteenth part of the

nineteenth part of the

twentieth part of the

twenty-first part of the

twenty-second part of the

twenty-third part of the

twenty-fourth part of the

twenty-fifth part of the

twenty-sixth part of the

twenty-seventh part of the

twenty-eighth part of the

twenty-ninth part of the

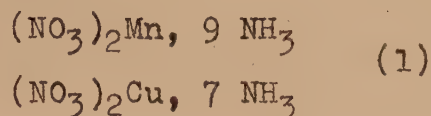
thirtieth part of the

thirty-first part of the

thirty-second part of the

thirty-third part of the

Il est signalé ainsi que l'on peut préparer les nitrates anhydres au sein de NH_3 liquide. On explique qu'il se forme des dérivés tels que:

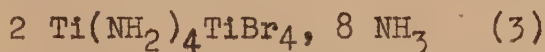


Ces composés perdraient leurs molécules d'ammoniac pour conduire aux nitrates anhydres.

Par contre, on signale des cas de formation d'amidures (2) ou imidures tels que:



et des dérivés mixtes tels que:



Toutes les possibilités d'action de NH_3 liquide au cours des réactions sont envisagées avec, en général, peu de détails et aucune exactitude relative aux formules signalées.

Nous avons voulu voir si les mêmes observations pouvaient être faites à partir des molécules dont la préparation a été précédemment indiquée.

a) Remarques préliminaires.

Nous avons déjà signalé et avons pu observer ce fait souvent au cours des différentes manipulations que les molécules préparées dans NH_3 liquide sont instables lorsqu'on filtre et qu'on les expose à l'air. Dans de nombreux cas, on voit très nettement se séparer les sulfures constitutifs dès

(1) Bull.Sté.Chimique, 1910, 7, 313 (Guntz et Martin).

(2) Journ.Chem.Soc., 1925, 47, 725 (Kraus and W.C.Johnson).

(3) Chem.Reviews, 1940, 26 (Symposium Bournan-Andrieth Kraus).

que NH_3 est évaporé.

L'une de ces molécules, celle préparée avec une solution de trisulfure d'arsenic, et d'une solution de $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}$, s'est montrée plus stable et nous l'avons utilisée pour les études suivantes.

Sur cette molécule, nous avons pu constater:

- Une stabilité apparente à température ordinaire. Le produit en effet évaporé, soit à l'air, soit dans un dessiccateur à acide sulfurique, passe de blanc qu'il était dans l'ammoniac liquide à crème.

Ce produit n'a plus aucune odeur d'ammoniac.

Si on le lave à l'eau, il reste stable et l'eau de lavage, même, à l'ébullition avec le produit conserve un caractère neutre.

- Le produit ainsi lavé à l'ébullition, puis soumis à l'action de la chaleur, se décompose en laissant réapparaître du sulfure d'arsenic et du sulfure de Zn.

Cette décomposition est accompagnée d'un dégagement très net de NH_3 .

Nous avons voulu voir si l'ammoniac entrerait dans les molécules étudiées, soit sous forme d'ammoniac de cristallisation, soit sous forme de groupements N, NH ou NH_2 .

1) Ammoniac de cristallisation.

L'ammoniac de cristallisation est considéré par analogie avec l'eau de cristallisation. Sa proportion n'a pas de rapport direct avec celles des autres éléments de la molécule

étudiée.

Si la courbe de décroissance de la tension de vapeur du produit envisagé décroît régulièrement en fonction du temps, cela signifie qu'il n'y a pas d'ammoniac ou d'eau de cristallisation.

Par contre, si elle présente des paliers nets, chacun de ceux-ci correspond à un nombre déterminé de molécules de cristallisation.

Dans le cas étudié, nous observons des paliers qui font penser que l'on pourrait écrire de la manière générale suivante la formule des molécules étudiées:



2) Détermination des groupements N, NH ou NH₂.

Après disparition totale de l'ammoniac de cristallisation, on dose l'azote restant dans la molécule par la méthode Kjeldahl, on dose également le S, on constate que le rapport de ces deux éléments est constant aux erreurs d'expériences près, ce qui montre l'existence interne de groupements N, NH ou NH₂ sans que l'on puisse préciser sous laquelle de ces trois formes ils existent.

b) Dosage de l'azote.

Dans chaque cas, la molécule à étudier a été préparée à partir de:

208 mg de S₃As₂ dans 4 cc de NH₃ liquide

234 mg de (NO₃)₂Zn dans 4 cc de NH₃ liquide.

La molécule a été ensuite filtrée sur papier,

lavée avec NH_3 liquide, puis desséchée dans un dessiccateur à acide sulfurique et enfin lavée à l'eau à ébullition.

Le produit résiduel a été utilisé pour les dosages d'azote.

Dans chaque cas, le soufre contenu dans la molécule a été également dosé à l'état de SO_4Ba , dans le but d'obtenir un rapport.

Les résultats sont réunis dans le tableau suivant:

Poids de S	Atomes S	Poids NH_3	Mol. NH_3	Rap. S/ NH_3
17,07	0,530	3,68	0,216	2,29
à 18,07	0,562	4,08	0,240	2,60
18,60	0,581	3,6	0,210	2,52
à 19,72	0,610	4	0,230	2,65
38,01	1,187	7,6	0,447	2,58
à 40,11	1,250	8	0,460	2,71
18,29	0,571	4,2	0,247	2,11
à 19,29	0,602	4,6	0,270	2,49

Ce tableau permet de constater que la variation du rapport S/ NH_3 est du même ordre que celles des rapports déjà signalés:

S/As As/Zn Zn/S.

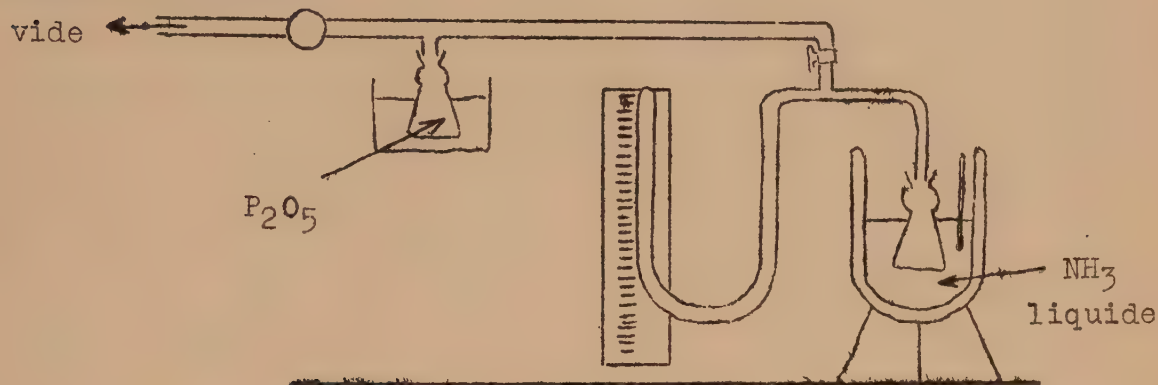
Cette étude met en évidence la présence de NH_3 de constitution sans que l'on puisse préciser la forme du groupement sous laquelle il se trouve.

c) Détermination des tensions de vapeur.

Elle a eu pour but de voir s'il entre dans les molécules envisagées de l'ammoniac de cristallisation; dans ce cas

la courbe de décroissance de la tension de vapeur du produit étudié doit présenter des paliers très nets.

Appareil utilisé



Les molécules étudiées ont été préparées de la manière suivante:

On a préparé séparément les solutions de:

52 mg de S_3As_2 1 cc NH_3 environ

57,5 mg de $(NO_3)Zn$ 1 cc NH_3 environ.

La précipitation de la molécule a été effectuée.

Puis, la liqueur surnageante a été éliminée et remplacée plusieurs fois par de l'ammoniac destiné au lavage de la molécule qu'il était impossible de filtrer comme dans les études quantitatives sans risquer de perdre des NH_3 par évaporation partielle.

Le molécule et un léger excès d'ammoniac liquide furent ensuite introduits dans le petit flacon C, ensuite relié au reste de l'appareil.

Toute la partie C était dans le Dewar et plongeait dans une certaine quantité d' NH_3 liquide pour maintenir con-

stante la température.

Ce dernier point était vérifié à l'aide d'un thermomètre.

La mise en marche de l'appareil se faisait par purgeage des deux parties en y faisant alternativement le vide.

Le vide atteint, les tensions de vapeur étaient mesurées en fonction du temps.

Les valeurs obtenues sont reportées sur les graphiques ci-joints.

On constate des paliers d'une durée d'environ trois quarts à une heure.

REMARQUES.

L'absorption de l'ammoniac est faite par P_2O_5 .

Elle est énergique et nécessite une réfrigération par l'eau du flacon B de l'appareil.

INTERPRETATION.

L'interprétation de ces graphiques est assez délicate. Il n'est pas possible de peser à chaque palier ce qui ne permet pas de connaître le nombre de molécules d'ammoniac qui leur correspond.

On peut seulement penser que l'ammoniac entre bien dans les molécules étudiées sous forme d'ammoniac de cristallisation, sans donner plus de précisions.

Si on associe à chaque palier une équation d'équilibre du type



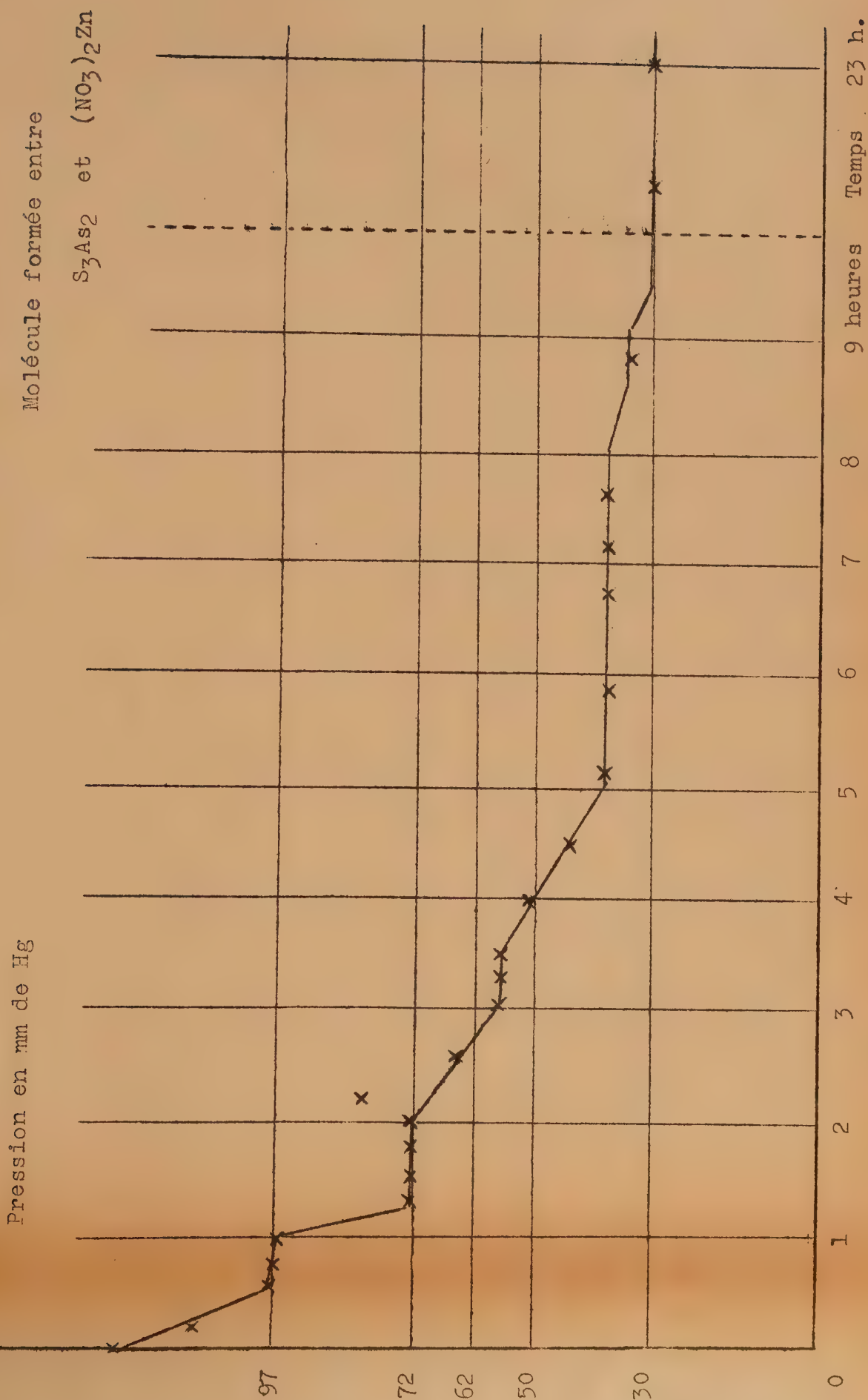
il y a trois constituants indépendants.

La variance du système déduite de l'expression:

$$V = C + 2 - \varphi$$

est égale à 1.

Si on considère deux réactions d'équilibre du type précédent, il y a 5 constituants indépendants, la variance est nulle. Puisque la température est fixée, la pression est constante. D'une manière générale, on peut penser qu'une seule réaction d'équilibre correspond à un palier déterminé, et que, si plusieurs composés existent, ils se décomposent à tour de rôle.



Pression en mm de Hg

Molécule formée entre

S_3As_2 et $(NO_3)_2Zn$



DEUXIEME PARTIE

UTILISATION DES ISOTOPES RADIOACTIFS DANS L'AMMONIAC LIQUIDE

REACTIONS D'ECHANGES

ETUDE DES SOLUBILITES

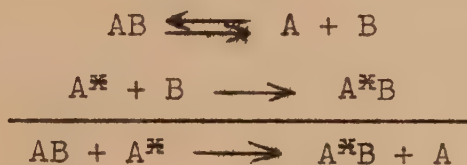
DEPLACEMENTS - ENTRAINEMENTS DE PRODUITS VARIES

I - ETUDE DE QUELQUES REACTIONS D'ECHANGE, DANS L'AMMONIAQUE LIQUIDE. COMPARAISON AVEC CELLES QUI SE PRODUISENT DANS L'EAU.

Les réactions d'échange permettent d'éclaircir dans certains cas la chimie de certains produits.

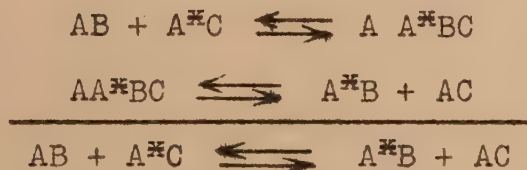
On peut diviser les réactions d'échange en deux groupes.

A) Celui dans lequel une molécule se dissocie, puis se reforme à partir d'éléments actifs d'après les équilibres



A étant libre, ou dans une combinaison chimique.

B) Par formation d'un complexe intermédiaire d'après



1. The first part of the report

is a general introduction to the

subject, and a brief history of the

work done in this field.

The second part of the report

is a description of the

method used in the

investigation.

The third part of the report

is a description of the

results of the

investigation.

The fourth part of the report

is a discussion of the

results of the

investigation.

The fifth part of the report

is a conclusion.

The sixth part of the report

is a list of references.

The seventh part of the report

is a list of figures.

The eighth part of the report

is a list of tables.

The ninth part of the report

is a list of appendices.

The tenth part of the report

is a list of footnotes.

The eleventh part of the report

is a list of references.

The twelfth part of the report

is a list of figures.

The thirteenth part of the report

is a list of tables.

The fourteenth part of the report

is a list of appendices.

Préparation du produit actif.

Nous avons mis à activer au cyclotron du Collège de France, 1 kg d'arséniate de sodium.

Au cours de l'activation de l'arséniate, l'effet Szilard et Chalmers se manifeste principalement par la formation d'ions As^{+3*} .

On dissout à froid dans 1500 cc d' H_2O , de 1 g à 10 g d'arséniate de Na inactif, destiné à entraîner les ions As^{+3*} formés.

On ajoute l'arséniate activé deux jours et on le laisse se dissoudre.

On ajoute ensuite de 10 à 100 cc de $S(NH_4)_2$ et de l'acide chlorhydrique de manière à passer en $pH = 0$.

Dans ces conditions, on précipite le trisulfure d'arsenic qui possède la presque totalité de l'activité initiale. On filtre, on lave le précipité et on le dissout dans l'ammoniaque. On oxyde à l'ébullition par 20 cc d' H_2O_2 à 130 volumes. On évapore à sec. On obtient un produit blanc qui, en fait, est un mélange d'arséniate d'ammonium actif et de $SO_4 - (NH_4)_2$, ce qui ne gêne pas dans les réactions d'échange.

Réactions étudiées. (1)

1-ère série. On étudie dans cette série les mêmes échanges dans l'eau ou NH_3L pour voir si ce dernier les modifie.

A) Dans l'eau comme solvant:

(1) M.Martin, P. et R.Daudel, P.Magnier, C.R. 1947.

S_3As_2	non dissout	Arséniate soluble
S_5As_2	"	"
S_3As_2	dissout	"
S_5As_2	"	"

B) Dans l'ammoniac liquide comme solvant:

S_3As_2	dissout	Arséniate insoluble
S_5As_2	"	"

On mélange en quantités équimoléculaires en arsenic le sulfure inactif et l'arséniate d'ammonium actif. Dans le cas des sulfures non dissous, on se place en pH = 3 avec de l'acide acétique. Dans le cas des sulfures dissous, on opère en pH 10 ou supérieur.

On fait varier le temps de contact. Pour séparer, on recueille d'une part le précipité de sulfure et dans le filtrat on précipite l'arséniate d'Ag.

L'adsorption étant à craindre, les précipités sont lavés vingt fois, ou même, dans certains exemples, soumis à une ébullition dans l'eau d'une durée d'une heure trente.

A) Dans l'eau comme solvant.

Les résultats sont groupés dans le tableau suivant:

Temps	Produits	Milieu pH 3	Act.sulfure	Act.ars.	%
11 mn	S_3As_2 non dissous in.	non lavés	47	7.440	1
11 mn	arséniate en sol. actif	lavé 20 fois	20	6.545	0,6
80 mn	"	"	32	3.620	1,8
80 mn	"	"	40	3.941	1,7
23 h	"	"	32	2.737	2,2
64 h	"	"	37	1.108	7

64 h	"	"	24	1.077	7
112 h	"	"	37	752	9,8
3 min. ébul.	"	"	130	2.751	9
150 mn	"	"	105	1.995	10
80 mn	"	"	114	1.953	11
		lavé 1h.30			
114 h	"	ébullition	4	750	1
		lavé 20	70	540	20
		fois			
		lavé 1h.30			
		ébullition	16	540	5
45 mn	S ₅ As ₂ non dissous	H ₂ O - lavé	35	9.117	0,8
	act.	20 fois	35	8.930	1
114 h	"	"	22	764	5
11 mn	S ₃ As ₂ dissous	pH 10-lavé	130	16.000	1,6
		20 fois	147	18.000	1,6
		non lavé	430	12.528	7
20 mn		lavé 20 fois	73	14.400	1
11 mn	S ₅ As ₂ dissous	pH 10 lavé	7	650	2
		20 fois	7	676	2

B) Dans NH₃L conc. solvant.

Temps	Produits	Milieu	Act.sulfure	Act.ars.	%
18 mn	S ₃ As ₂ dis. arséniate	Amn.liq. lavé 20	306	1.870	32
	ins.	fois			-
20 mn	"	"	75	410	31
20 mn	"	lavé 1h.30	663	3.679	30
		à l'ébull.			
23 mn	"	lavé 20 fois	585	1.880	47
40 mn	"	"	587	1.832	47
24 mn	S ₃ As ₂ dis. arséniate	Amn.liq. lavé 20 fois	60	310	44
	ins.				
40 mn	"	"	1.100	2.593	60
40 mn	"	"	1.127	2.645	60

On peut en conclure qu'alors qu'il n'y a qu'un échange lent et faible ou un phénomène d'absorption dans l'eau,

Il y a échange net assez important dans NH_3 liquide.

2-ème série.

Dans l'ammoniac liquide comme solvant.

Echange entre:

- ClO_3Na inactif et Cl^*NH_4
- BrO_3Na inactif et Br^*NH_4 .

Ces quatre sels sont totalement solubles dans l'ammoniac liquide sans modification apparente, par opposition à la dissolution très complexe de S_3As_2 et S_5As_2 , étudiés dans la série précédente.

1) Préparation des produits actifs.

On active soit CCl_4 , soit BrC_2H_5 . Dans ces cas l'effet Szilard et Chalmers se manifeste par la formation dans le premier cas d'ions Cl^- , dans le deuxième cas d'ions Br^- .

On entraîne ces ions actifs formés par ClH ou BrH en solutions aqueuses.

Pour cela on agite dans une ampoule à décanter le produit actif et l'entraîneur, on sépare la zone aqueuse qui, suivant le cas envisagé, contient ClH ou BrH ou neutralisé alors par NH OH et évapore à sec. On obtient:



2) Pour réaliser l'échange, on mélange deux solutions équimoléculaires en Cl ou Br de:

- ClO_3Na et Cl^*NH_4
- BrO_3Na et Br^*NH_4 .

On laisse un certain temps en contact.

Pour séparer, on précipite par un excès de NO_3Ag , ClAg ou BrAg en présence d'une goutte de chromate de potassium en solution très diluée pour indiquer la fin de la précipitation.

On filtre, lave et recueille les précipités de Cl^*Ag ou Br^*Ag .

Les filtrats contenant BrO_3Na et ClO_3Na sont amenés à sec puis calcinés.

On peut alors les reprendre par l'eau et précipiter les sels d'argent. Ces précipités soigneusement lavés vingt fois sont mesurés ainsi que les premiers.

Les résultats sont réunis dans les tableaux suivants:

ClO_3Na

Cl^*NH_4

Temps	Produits	Observ.	Ac. ClO_3Na	Activité du ClNH_4	%
13 mn	ClO_3Na	pH fortement ammoniacal	1	235	1
20 mn	"	lavé 20 fois	2	720	1

Remarque. L'influence du temps est difficilement étudiable en raison de la décroissance rapide de l'activité du chlore (Période de 37 mn).

Temps	Produits	Observ.	Activité BrO_3Na	Activ. BrNH_4	Activ. étalon	%
10 mn	BrO_3Na Br^*NH_4	NH_3 liq. lavé 20 fois	2	183	186	2
45 mn	"	lavés à l'ébull.	7	8.000	8.047	1

On se trouve ici en présence de deux cas pour lesquels l'ammoniac liquide utilisé comme solvant au cours de la réaction d'échange ne paraît pas produire d'augmentation ou de variation quelconque de l'échange, par rapport à celui qui se produit dans l'ion.

On peut penser que, dans les exemples de la première série, interviennent au cours de la dissolution des produits dans l'ammoniac liquide, des réactions complexes, modifiant les produits étudiés.

On retrouve, dans l'étude des sels alcalins, un comportement paraissant moins complexe que celui des dérivés métalliques: ceci a déjà été observé au cours de l'étude qualitative des précipitations.

Remarque. L'étude des réactions d'échange relative aux cations, réalisées dans l'ammoniac liquide serait encore beaucoup plus délicate par suite des modifications que subissent les dérivés métalliques ou métalloïdiques au cours de leur dissolution.

3-ème série. (Dans l'eau comme solvant.)

Elle met en évidence un échange complet qui ne peut être réalisé dans l'eau, mais donne une idée de l'instabilité des dérivés thioarséniés utilisés, dont on peut penser qu'ils présentent une certaine analogie avec les produits formés au cours de la dissolution des sulfures d'arsenic dans l'ammoniac liquide:

Echange entre:

- thioarsénite de sodium dissous et thioarséniato de cadmium .

précipité.

- thioarséniate de sodium dissous et thioarséniate de cadmium précipité.

Pour préparer les thioarsénites et les thioarséniates actifs, on active directement au cyclotron les sulfures S_3As_2 et S_5As_2 et on les dissout dans l'ammoniaque par défaut.

Le thioarséniate de cadmium est préparé par double décomposition entre le thioarséniate d'ammonium inactif et le sulfate de cadmium en solution. Il se présente sous forme d'un produit jaune clair, visqueux, il est instable à l'air dans lequel il se décompose en régénérant les sulfures constitutifs.

On mélange en quantités équimoléculaires en As:

- thioarsénite d'ammonium en solution actif et thioarséniate de cadmium précipité, inactif.
- thioarséniate d'ammonium actif, en solution, et thioarséniate de cadmium précipité, inactif.

On laisse un certain temps en contact. Pour séparer, on filtre, et on recueille le thioarséniate de cadmium qu'on lave soigneusement vingt fois.

Dans les filtrats, on reprécipite par l'acide acétique les sulfures S_3As_2 ou S_5As_2 , suivant le cas. On les lave vingt fois.

Pour faciliter les mesures, le thioarséniate de Cd est détruit par HCl. Le Cd passe en solution et on obtient finalement S_5As_2 directement comparable aux sulfures précipités

à partir des filtrats.

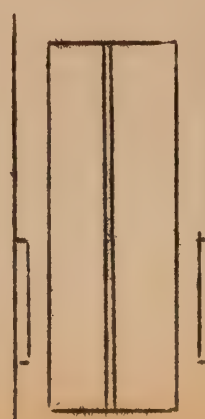
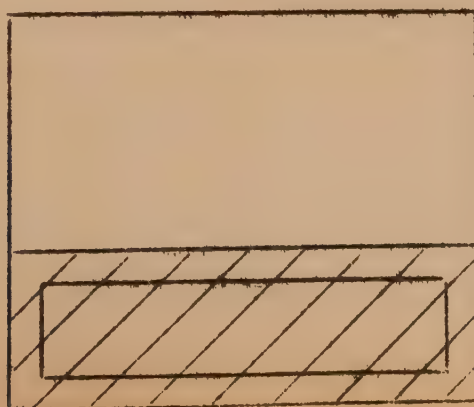
On observe ici un échange total en moins de trois minutes.

Temps	Produits	Milieu	Activ. Sulfure	Activ. sel Cd	%
2 mn	Sel ammonium soluble et actif	H ₂ O pH = 10	950	945	99
3 mn	Sel Cd précip.	lavé 20f. "	860	720	94
2 mn	"	"	8.000	6.075	86
3 mn	"	"	1.665	1.502	97
3mn30	"	lavé 1h30 ébullition	2.716	2.706	99

Mesure des activités.

Les précipités de sulfures et arsénates de la première série d'échanges ou les précipités de sulfures de la deuxième série, après lavage, sont séchés à l'étuve à 110°.

On en pèse ensuite une quantité déterminée de l'ordre de 10 mg que l'on étale sur une plaque d'aluminium. Cette dernière est ensuite fixée sur un rectangle de papier pouvant être roulé en cylindre, puis placé autour du compteur de Geiger Muller vertical.



L'étalement joue un grand rôle, car ici interviennent des erreurs dues à l'absorption du rayonnement par la matière.

Les mesures sur ce compteur vertical sont préférables car on dispose d'une zone d'utilisation du compteur plus importante. On mesure également un étalon du produit activé au cyclotron.

Ces études de réactions d'échanges montrent qu'il n'y a pratiquement pas d'échanges dans l'eau entre l'arséniate et le trisulfure ou le pentasulfure d'arsenic.

Par contre, l'utilisation de NH_3 liquide comme solvant semble mettre en évidence entre ces mêmes ions, un échange important mais limité du fait qu'il prend place entre un produit en solution et un produit non dissous (1) et ne paraît pas intervenir dans ceux de la deuxième série entre deux produits dissous.

La troisième série met au contraire en évidence un échange complet, bien que l'un des deux dérivés, le thioarséniate de Cd, soit précipité, mais ne peut être réalisée que dans l'eau.

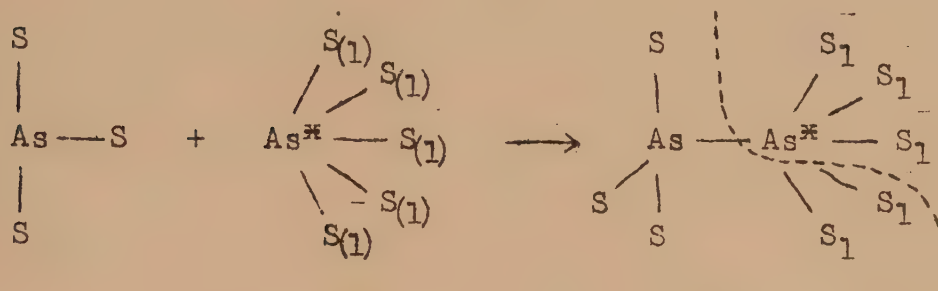
La finesse du produit permet ici de penser que les atomes sont presque tous en surface, la surface de contact est très grande.

D'autre part, on se trouve ici en présence d'ions de même catégorie. On peut admettre qu'il se forme un complexe

(1) C.R. 1947. M.Martin, R.Daudel, P.Magnier.

intermédiaire et que la destruction de celui-ci peut être différente de sa formation et que l'échange peut être expliqué par le schéma suivant, que l'on opère dans l'eau ou l'ammoniac liquide.

On peut penser qu'il se forme:



et que la coupure se fait suivant le pointillé. On retrouve ainsi S_3As_2 initialement inactif, actif, et inversement, pour S_5As_2 , sans qu'il y ait eu échange d'atomes à proprement parler.

Ce mécanisme ne peut évidemment pas exister dans les échanges des deux premières séries.

II - ETUDE DES ENTRAÎNEMENTS DE PRODUITS RADIOACTIFS DANS L'AMMONIAC LIQUIDE.

Nous nous sommes proposé de voir si l'entraînement des ions radioactifs par un précipité dans l'ammoniac liquide était susceptible de s'effectuer comme au sein de l'eau ou d'une manière différente.

Cette étude nous a ensuite conduits à observer des

déplacements de cathions, permettant une classification des précipités dans l'ammoniac liquide par ordre de solubilité.

Essai de vérification de la loi de Fajans-Paneth.

Nous avons tout d'abord essayé de vérifier la loi de Fajans-Paneth qui s'énonce comme suit:

" Un produit en solution est d'autant plus entraîné ou adsorbé par un précipité entraîneur ou un précipité qui se forme dans le milieu réactionnel que le dérivé qu'il est susceptible de donner avec l'anion du précipité entraîneur ou en formation est plus insoluble. "

Nous avons utilisé comme cathions actifs à entraîner une des molécules précédemment étudiées, obtenue dans l'ammoniac liquide par mélange des solutions de S_3As_2 et de $(NO_3)_2Zn$.

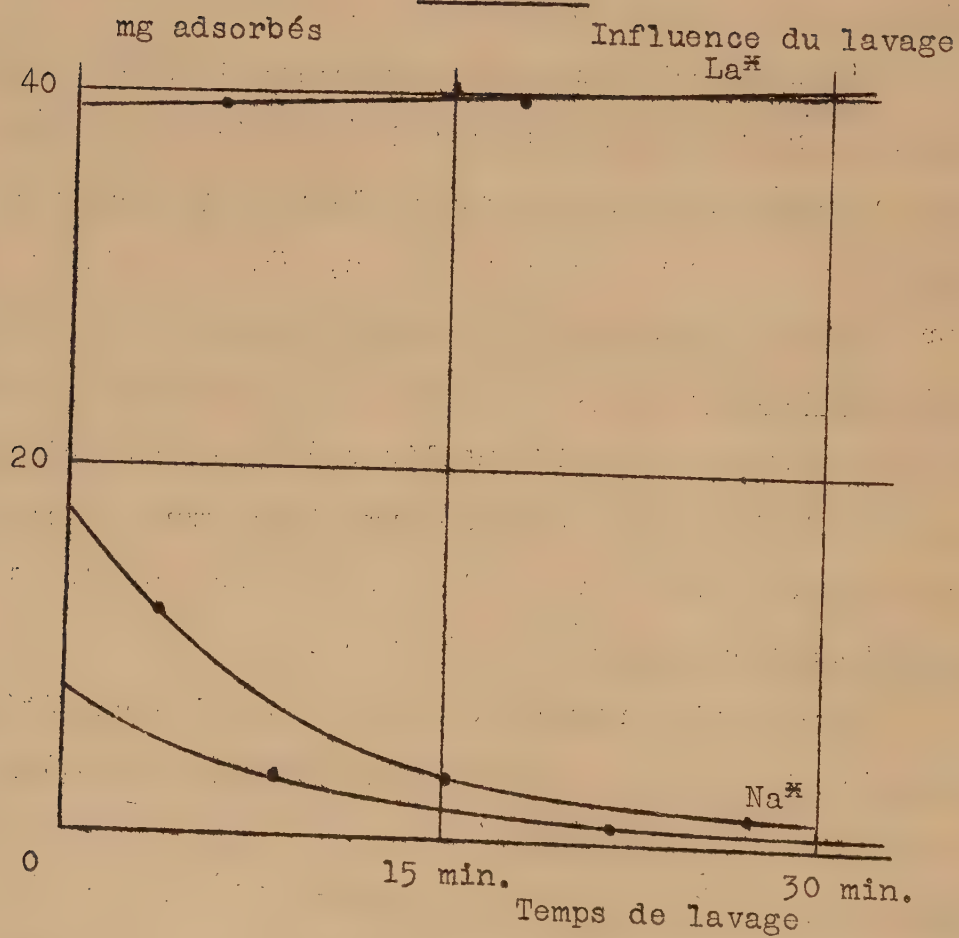
L'étude qualitative des précipitations nous permettrait de savoir que le La est capable de précipiter avec la dissolution de S_3As_2 dans l'ammoniac liquide (anion entraîneur) alors qu'il n'y a aucune précipitation, même en solution très concentrée avec le Na.

Réalisation expérimentale.

Les produits actifs utilisés étaient respectivement les nitrates de lanthane et de sodium directement activés au cyclotron et qui sont susceptibles de se dissoudre totalement en proportions variées dans NH_3 liquide.

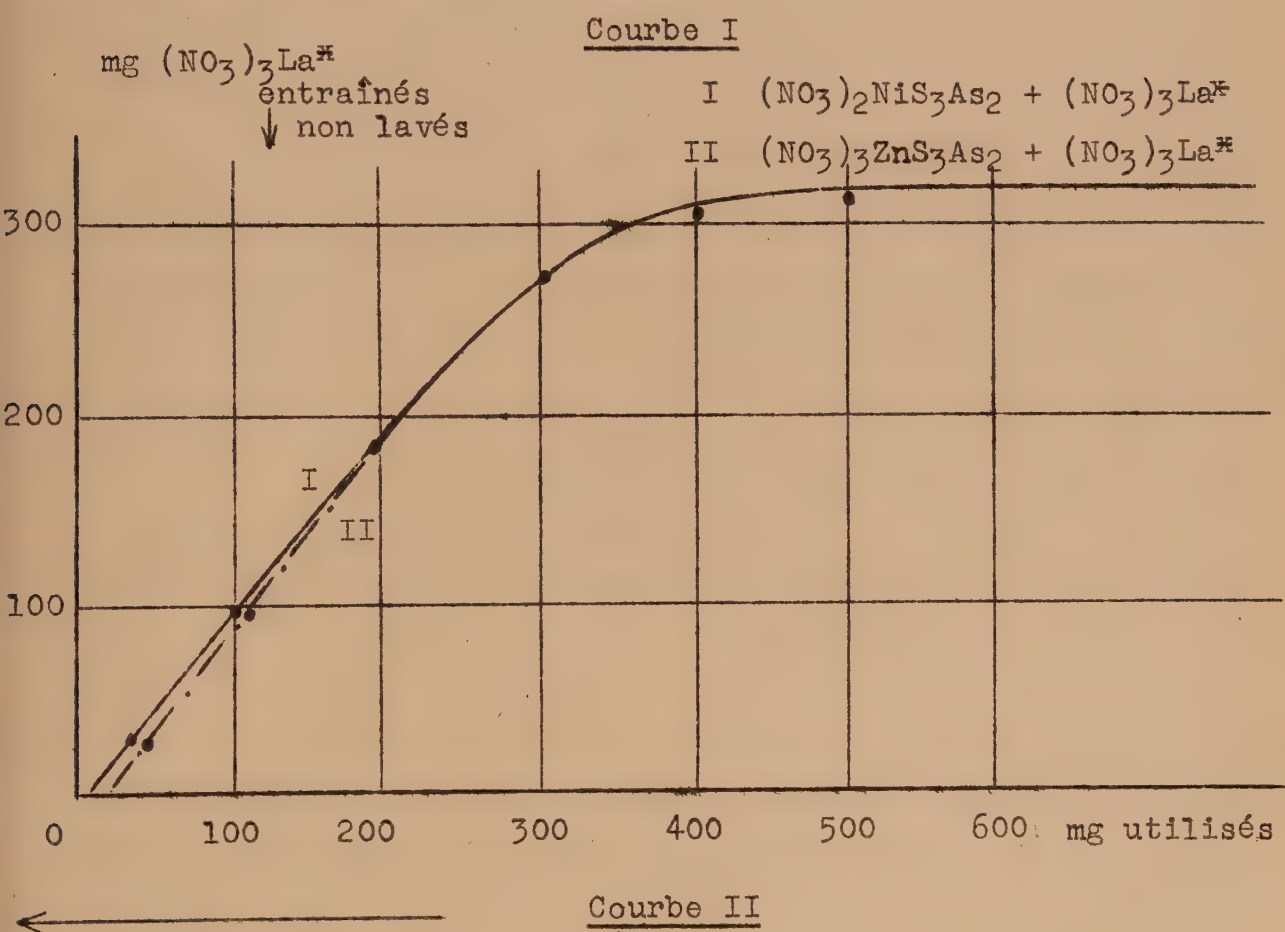
La molécule entraîneur a dans tous les cas été obtenue par précipitation entre 208 mg de S_3As_2 et $(NO_3)_2Zn$ en

Courbe II



excès (400 mg).

Les courbes suivantes résument les résultats obtenus. Elles indiquent le nombre de mg de nitrate actif fixés par rapport au nombre de mg qui étaient présents en solution (courbes I et II).



La réalisation des mesures est simple; il suffit de faire des étalements du précipité entraîneur, du résidu obtenu après évaporation des filtrats ou NH_3 de lavage et de comparer à des étalons des produits directement activés pour obtenir la quantité de produit entraîné ou fixé.

La troisième courbe montre l'influence du lavage sur

l'entraînement.

On remarquera que le lavage produit dans le cas de l'entraînement du La une légère concentration de l'activité, alors que cette dernière disparaît totalement dans le cas du sodium.

On a également vérifié que le remplacement du Zn par Ni dans l'entraîneur ne présente pas de modifications dans l'entraînement (courbe (I)).

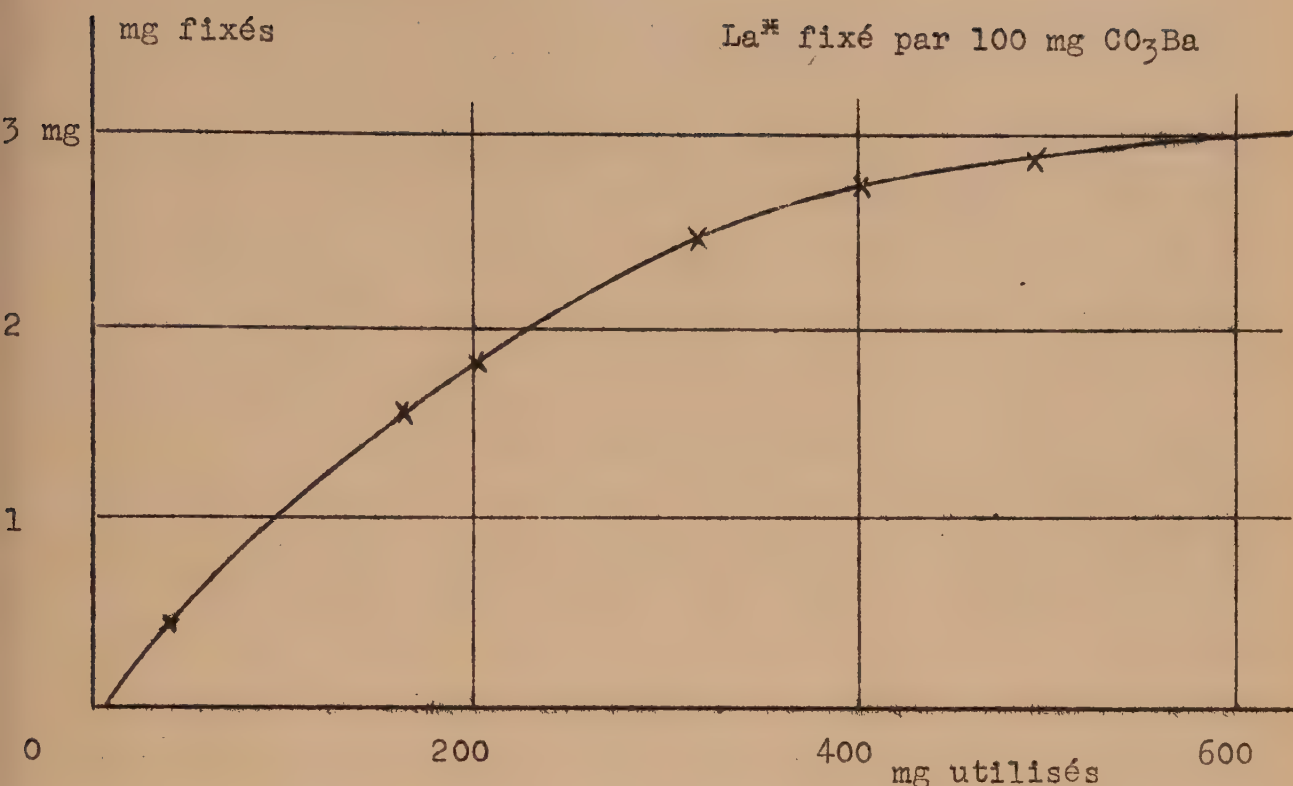
Cette étude montre une fois de plus le comportement particulier de l'ammoniac liquide; ici, l'entraînement a lieu sur des quantités très importantes et conduit à penser qu'il s'agit d'un déplacement réel du cation de l'entraîneur par le cation à entraîner.

La deuxième partie de cette étude mettra ces déplacements en évidence et montrera l'application que l'on peut en tirer pour essayer de classer les produits suivant leurs solubilités respectives.

On peut se rendre compte de l'importance de la nature de l'entraîneur, en remplaçant la molécule entraîneur précédemment citée par CO_3Ba , finement pulvérisé et placé dans l'ammoniac liquide.

La courbe suivante montre cette influence.

Avec le Na on n'obtient aucune activité décélable, ce qui semble correspondre à une absence d'entraînement ou à un entraînement très faible.



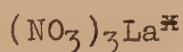
Etude des déplacements de cathions.

La méthode des déplacements de cathions peut être utilisée pour l'étude des molécules déjà considérées chimiquement, dans le but d'y ajouter quelques détails complémentaires. En étudiant toujours l'entraînement du La par une des molécules considérées, puis en faisant varier la nature du cation contenu dans l'entraîneur, on peut, par comparaison avec un étalon, connaître la proportion de produit actif entraîné et établir une première classification, les molécules pour lesquelles il n'y a pas de déplacement du cation par le lanthane étant considérées comme moins solubles que celles qui se formeraient avec le nitrate de La et celles dans lesquelles le déplacement du cation de l'entraîneur et son remplacement

par La comme plus solubles.

Cette étude a été faite pour toute la série des molécules préparées entre S_3As_2 dissous dans NH_3 liquide et les nitrates variés, avec la technique indiquée dans le paragraphe précédent. La molécule, dans chaque cas, est préparée avec un excès de nitrate pour éviter une fixation du produit actif par réaction.

Le tableau suivant résume la classification préliminaire obtenue en considérant uniquement la quantité de produit actif fixé pour 100 mg de produit entraîneur. Il montre aussi l'influence du lavage:



Formé avec	Activité étalon	Act.tot. lav.2 f.	Act.tot. lav.10f.	Act.tot. lav.20f.	Poids fixé pour 50	Observ.
Pb	100 mg	625	350	107	6,25 à 1,07	F.actif
Ag	"	647	387	99	6,47 à 0,99	-
Tl		1.041	506	127	10,41 à 1,27	-
La	"	-	-	-	-	-
Dy	"	3.600	3.790	5.027	36	inf.de lav.
Cu		3.897	3.900	3.964	39	
Zn-Mn-Ni-Co-Ba alcalins		5.043	5.000	5.009	50	dép. total

En opérant de proche en proche, on pouvait espérer fractionner les différents groupes obtenus ou vérifier cette classification.

Les mêmes études d'entraînement ont été réalisées comparativement en utilisant comme produits actifs à entraîner, successivement: Mn - Ba - Cu, Tl, pour voir s'ils se plaçaient comme l'indiquait le tableau précédent.

Les tableaux suivants regroupent ces résultats.

(NO₃)₂ Mn

Formé avec	Activ. étalon	Act.tot. lav.2 f.	Act.tot. lav.10f.	Act.tot. lav.20f.	Poids d'en. pour 50 gr	Observ.
Pb	327 mg	876	516	286	2,6	infl.
Sr-Ba		196	64	38	0,6 à 9,1	nette
Zn		79	38	27	0,25 à 0,1	lavage
Ni		77	34	29	0,25 à 0,1	prolongé
Mn	---	---	---	---	---	---

(NO₃)₂ La

	78 mg					influence du lavage élimin. l'act.
Pb		697	412	197	8 mg	
La		631	327	102	8 mg	
Cu	+ ---	---	---	---	---	---
Ba		3.846	3.840	3.829	total	lavage sans infl.
Zn-Ni		3.799	3.810	3.784	"	

Formé avec	Activité étalon	lavé 2 fois	lavé 10 fois	lavé 20 fois	Poids fixe	Observ.
Pb	200 mg	107	54	29	1 mg	
Ag		489	397	249	4 mg	
Tl	- - - -	- - - -	- - - -	- - - -	- - - -	- - - -
Tous les autres		Déplacement total.				

Avec le baryum, l'étude n'est pas précise, car l'activation est difficile et le nitrate de baryum se dissout mal dans NH_3 liquide.

Toutes ces molécules permettent de classer les molécules étudiées dans l'ordre des cations ci-après, sans toutefois y accorder trop de rigueur, du fait des difficultés qui se présentent pour se trouver dans des conditions aussi voisines que possible d'une expérience à l'autre: on retrouve approximativement les variations ou solubilités observées dans l'eau.

Solubilité croissante

Pb
Ag
Tl
La
Dy
Cu
Alcalino-Terreux
Zn - Ni - Co
Mn
V Alcalins

NB.- Dans toutes ces études, on considère l'entraînement du produit actif par le précipité formé séparément.

Vérifications qualitatives.

Les essais suivants mettent en évidence des varia-

tions qui, dans certains cas, se montrent très nettes.

C'est ainsi que si l'on prépare la molécule entre les solutions dans NH_3 liquide de S_3As_2 et de $(\text{NO}_3)_3\text{La}$, on obtient un précipité blanc: si on ajoute alors une solution de nitrate de Tl, le précipité devient rouge foncé, couleur normalement obtenue lorsqu'on réalise directement la précipitation avec le thallium.

Si on réalise l'opération inverse, en préparant la molécule initialement avec le nitrate de thallium et en ajoutant le nitrate de La au précipité rouge initial, on ne voit pas se substituer le précipité blanc qui correspondrait au dérivé du lanthane.

Les mêmes vérifications peuvent être faites avec les dérivés colorés déjà observés.

Importance du déplacement. Influence du lavage.

Si l'on prépare la molécule précipitée entre le nitrate de manganèse actif et le S_3As_2 , puis qu'on ajoute du nitrate de La inactif, on peut essayer de voir s'il reste de l'activité sur le précipité, ainsi que l'influence du lavage.

Nous avons obtenu, dans ce cas, les résultats suivants:

Initial	Lavé 2 fois	Lavé 20 fois	Lavé 50 fois	Lavé 100 fois
894 3870	758 3032	108 432	43 172	29 84

Un lavage encore plus prolongé n'élimine pas totalement l'activité du précipité.

Cas où l'on forme le précipité dans le milieu réactionnel.

Si l'on mélange les deux solutions de nitrates dans NH_3 liquide, et qu'on ajoute au mélange ainsi obtenu, une solution de S_3As_2 dans NH_3 liquide, on réalise une précipitation dans le milieu réactionnel, ce qui correspondrait à la deuxième éventualité de la loi de Fajans-Paneth.

Nous avons remarqué dans ce cas, que le produit le plus insoluble précipite de préférence aux autres et entraîne ces derniers; l'entraînement est alors plus important que celui obtenu avec un précipité entraîneur formé séparément.

Les résultats sont comparés dans le tableau suivant:

Entraînement de $(\text{NO}_3)_3\text{La}^{\text{x}}$

Formé avec	entraîné par précipité formé séparément	activité entraîné dans milieu réactionnel	Etalon
Pb	350	950	100 c/mg
Cu	3.900	4.200	
Zn-Ni-Co	5.006	5.024	

Cette étude permet donc de compléter la partie chimique relative aux dérivés thioarséniés et montre comment l'utilisation des isotopes radioactifs permet d'une manière simple de mettre en évidence ces déplacements chimiques, ce qui ne pourrait être fait par voie chimique qu'au prix d'analyses qualitatives très délicates.

Dans l'eau, on constate également des déplacements

The second part of the document provides a detailed explanation of the accounting cycle. It outlines the eight steps involved in the process, from identifying the transaction to closing the books. Each step is described in detail, with examples provided to illustrate the process. The document also discusses the importance of maintaining a clear and organized system of accounts, as well as the need for proper documentation of all transactions.

The third part of the document discusses the various methods used to record transactions. It compares the double-entry system with the single-entry system, highlighting the advantages and disadvantages of each. It also discusses the use of journals and ledgers to record transactions, and the importance of maintaining a clear and organized system of accounts.

Account Name		Debit	Credit
Accounts Receivable		100.00	
Accounts Payable			100.00
Total		100.00	100.00

Account Name		Debit	Credit
Accounts Receivable		100.00	
Accounts Payable			100.00
Total		100.00	100.00

The fourth part of the document discusses the various methods used to record transactions. It compares the double-entry system with the single-entry system, highlighting the advantages and disadvantages of each. It also discusses the use of journals and ledgers to record transactions, and the importance of maintaining a clear and organized system of accounts.

The fifth part of the document discusses the various methods used to record transactions. It compares the double-entry system with the single-entry system, highlighting the advantages and disadvantages of each. It also discusses the use of journals and ledgers to record transactions, and the importance of maintaining a clear and organized system of accounts.

The sixth part of the document discusses the various methods used to record transactions. It compares the double-entry system with the single-entry system, highlighting the advantages and disadvantages of each. It also discusses the use of journals and ledgers to record transactions, and the importance of maintaining a clear and organized system of accounts.

de cathions lorsqu'on a en présence un précipité et une solution contenant un cathion à grande affinité pour l'anion du précipité considéré.

Mais ces déplacements sont beaucoup plus rares et en général très lents. C'est ainsi que si l'on réalise la précipitation de l'iodure de plomb jaune or et qu'on mette le précipité en contact avec une solution de nitrate d'argent, on constate le remplacement du plomb par l'argent, on voit le précipité prendre très lentement la couleur jaune, verdâtre de l'iodure d'argent. Ce déplacement demande plus d'une heure.

Dans le cas où nous nous sommes placés, c'est-à-dire dans celui des déplacements de cathions dans l'ammoniac liquide, l'instabilité et l'énorme variabilité bien souvent remarquée des molécules utilisées comme entraîneurs, semblent expliquer l'importance et la rapidité des déplacements observés.

THIOSTANNATES

Nitra- -tes de	NH ₃ liquide + SnS ₂	Nitrate + thioست. Na ds.H ₂ O	Thioست.Na dans nitrates	Bibliographie	Références
Na	pas de précipité	col. jaune	col. jaune	SnS ₄ Na ₄ , 12 H ₂ O	Liebigs Ann. <u>84</u> , 110, 1852
K	"	"	"	SnS ₃ K ₂	
Mg	préc.beige	blanc-jaune	blanc-jaune		Ann.Chim.Phys. <u>12</u> , 240, 1907
Ca	" beige	" "	" "	SnS ₄ Ca, 14 H ₂ O	
Sr	beige	" "	" "		
Ba	préc.beige	" "	" "	SnS ₃ Ba, 8 H ₂ O	J.Phys.Chim. <u>10</u> , 654, 1906
La	" beige	" "	" "		
Ce	" beige	" "	" "		
Co	" verdâtre	bleu-vert marron foncé noir	bleu très foncé noir		
Ni	" gris	jaune- marron	orange- vert- marron		
Cu	" bleu	vert rouille	jaune- vert- marron		
Ag	" marron	marron- noir	marron- gris		
Zn	marron clair	blanc jaune	blanc jaune		
Cd	beige	" "	" "		
Tl	noir	brun- rouge brun foncé	brun-brun foncé	SnS ₄ Tl ₄ double décomp.	
Pb	marron foncé	blanc orange brun- rouge marron foncé	blanc marron rouge		

THIOANTIMONIATES

Nitra- -tes de	NH ₃ liquide + S ₅ Sb ₂	Signalés en Bibliographie	Références	Nitrates versés dans Sel de Schlippe	Sel de Schlippe versé dans NO ₃ ⁻
Na	pas de précipité	SbS ₄ .Na ₃ .9H ₂ O comb. des 2 sulfures	Pogg. Ann. <u>52</u> , 493, 1841	col. jaune	col. jaune clair
K	" "	SbS ₄ K ₃ , soluble comb. des 2 sulfures	Chem. Weekbl. <u>5</u> , 532, 1908	" "	" " "
Mg	précip. jaune	(SbS ₄) ₂ Mg ₃ , orangé S ₅ Sb ₂ + (SH) ₂ Mg	Pogg. Ann. <u>52</u> , 216, 1841	" "	col. jaune
Ca	" "	(SbS ₄) ₂ Ca ₃ même procédé	" "	" "	" "
Sr	préc. jaune foncé	(SbS ₄) ₂ Sr ₃ même procédé	" "	" "	" "
Ba	préc. jaune	(SbS ₂) ₂ Ba ₃ , 4, 5, H ₂ O, brun S ₅ Sb ₂ + (SH) ₂ Ba	Pogg. Ann. <u>52</u> , 193, 1841	" " avec léger trouble	" " avec léger trouble
La	" jaune foncé			jaune orange	jaune foncé
Ce	" jaune clair			" "	" "
Co	" violet	Sb ₂ S ₈ Co ₃ double décomp.	Ann. Chim. Phys. <u>52</u> , 236, 1841	noir	noir
Ni	" jaune verdâtre	Sb ₂ S ₈ Ni ₃ double décomp.	" " "	"	"
Cu	" bleu vert	(SbS ₄) ₂ Cu ₃ double décomp.	C. R. Ac. Sc. <u>129</u> , 103, 1899 Z. Anorg. Chem. <u>112</u> , 67, 1920	brun jaune vert	brun jaune vert
Ag	" brun	comb. des sulf.	Ann. Chim. Phys. <u>18</u> , 508, 1899	jaune brun vert petits ts aspect métallique	jaune brun vert
Zn	" jaune clair	Sb ₂ S ₈ Zn ₃ orange double décomp.	Pogg. Ann. <u>52</u> , 233, 1841	jaune très foncé	jaune très foncé
Cd	" " "	(SbS ₄) ₂ Cd ₃ , orange double décomp.	Pogg. Ann. <u>52</u> , 236, 1841	jaune orange	jaune foncé
Tl	" rouge brun			marron clair " foncé	marron clair " foncé
Pb	" jaune orange			brun rouge résidu as- pect métall. (Pb ou galène)	brun rouge sans dépôt métallique

The first part of the paper is devoted to a general
 discussion of the problem. It is shown that the
 problem is of great importance in the theory of
 functions. The second part is devoted to a
 detailed study of the problem. It is shown that
 the problem is of great importance in the theory of
 functions. The third part is devoted to a
 detailed study of the problem. It is shown that
 the problem is of great importance in the theory of
 functions. The fourth part is devoted to a
 detailed study of the problem. It is shown that
 the problem is of great importance in the theory of
 functions. The fifth part is devoted to a
 detailed study of the problem. It is shown that
 the problem is of great importance in the theory of
 functions. The sixth part is devoted to a
 detailed study of the problem. It is shown that
 the problem is of great importance in the theory of
 functions. The seventh part is devoted to a
 detailed study of the problem. It is shown that
 the problem is of great importance in the theory of
 functions. The eighth part is devoted to a
 detailed study of the problem. It is shown that
 the problem is of great importance in the theory of
 functions. The ninth part is devoted to a
 detailed study of the problem. It is shown that
 the problem is of great importance in the theory of
 functions. The tenth part is devoted to a
 detailed study of the problem. It is shown that
 the problem is of great importance in the theory of
 functions.

THIOANTIMONITES

Nitra-tes de	NH ₃ liquide avec S ₃ Sb ₂ et le nitrate	Bibliographie	Modes de préparation	Références
Na	pas de précipité	SbS ₃ Na ₃ , 9H ₂ O Sb ₄ S ₇ Na ₂ , 2H ₂ O Sb ₂ S ₅ Na ₄ -SbS ₂ Na Sb ₄ S ₉ Na ₆	sol. du sel + sol. S ₃ Sb ₂ ds. SNa ₂	Ann. Chim. Phys. 18, 525, 1899 Z. Anorg. Chem. 56, 386, 1908
K	" "	SbS ₃ K ₃ -Sb ₂ S ₅ K ₄ Sb ₄ S ₇ K ₂ , 3H ₂ O	"	Ann. Chim. Phys. 18, 513-60, 1899
Ca	préc. jaune clair			
Ba	" " "	(SbS ₃) ₂ Ba ₃ , 8H ₂ O soluble	Recherches sur les sulfo- et selenio-antimonites - combinaisons des sulfures	Recherches sur les sulfo- et selenio-antimonites Ann. Chim. Phys. 18, 544, 1899
Sr	" " "	(SbS ₃) ₂ Sr ₃ , 10 H ₂ O soluble		"
Mg	" jaune			
La	" jaune clair			
Ce	" " "			
Co	" brun	Sb ₂ S ₆ Co ₃ noir	double décomp.	Ann. Chim. Phys. 18, 554, 1899 C. R. Ac. Sc. 123, 104, 1899
Ni	" jaune	Sb ₂ S ₆ Ni ₃ noir	double décomp.	Ann. Chim. Phys. 18, 554, 1899
Cu	" bleu vert	SbS ₂ Cu SbS ₃ Cu ₃ -Sb ₄ S ₇ Cu ₂ (SbS ₃) ₂ Cu ₃ noir	chauff. S ₃ Sb ₂ +C ₁₂ Cu ₂ " S ₃ Sb ₂ +SCu ₂ double décomp.	Z. Anorg. Chem. 18, 420, 1835 C. R. Ac. Sc. 129, 103, 1899
Ag	" brun rouge	Sb ₂ S ₄ Ag ₂ Sb ₂ S ₈ Ag ₂	comb. des sulfures	Ann. Chim. Phys. 18, 508, 1899
Zn	" jaune clair			
Cd	" " "			
Tl	" rouge vif			
Pb	" orange clair	Sb ₂ S ₄ Pb Sb ₈ S ₁₇ Pb ₅ Sb ₄ S ₉ Pb ₃ Sb ₂ S ₅ Pb ₂	composés naturels	Z. Anorg. Chem. 78, 258, 1912

THIOARSENIATES

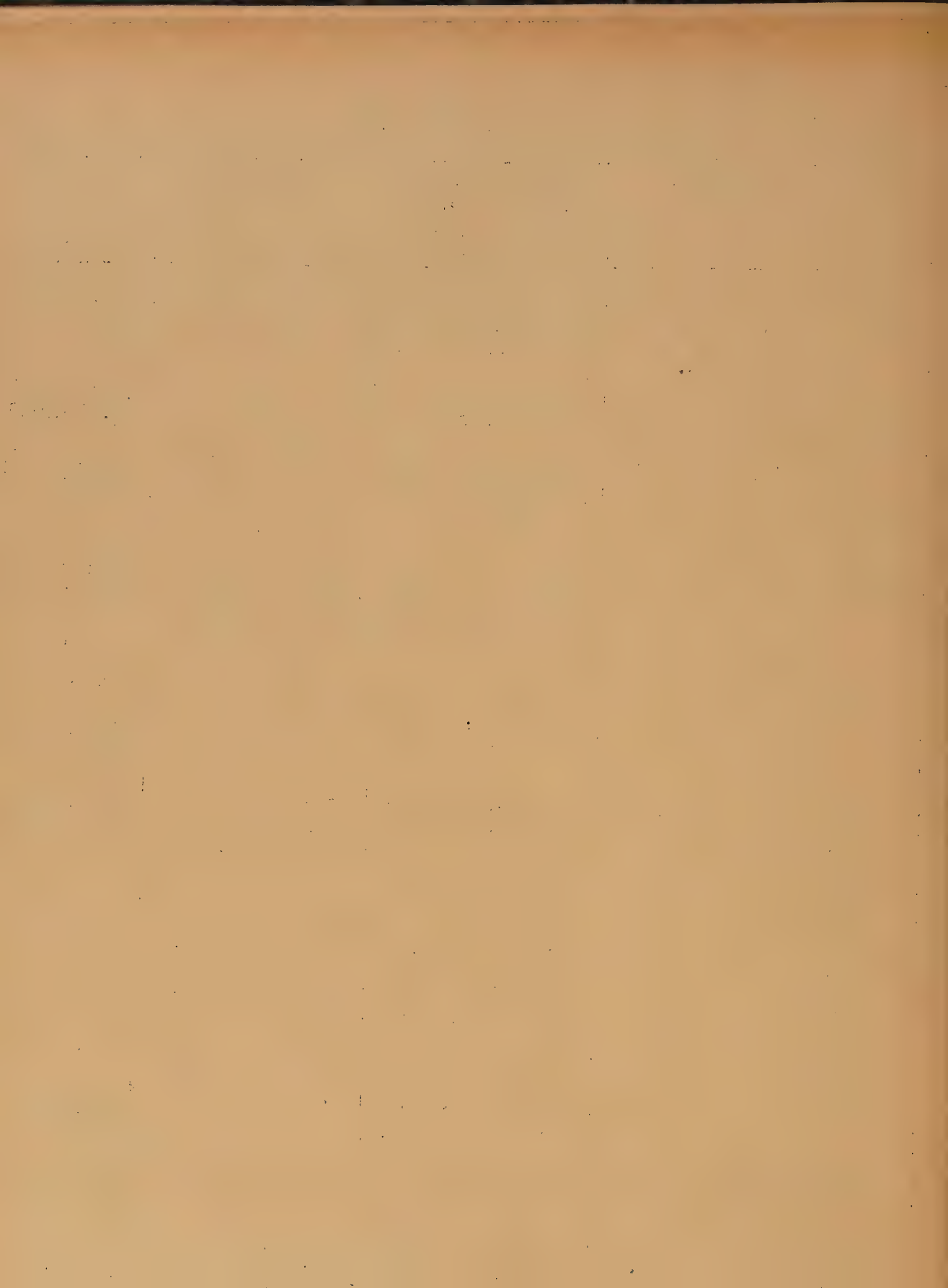
Nitrate de	NH ₃ liquide avec S ₅ As ₂	Bibliographie	Modes de préparation	Références	Prod. obt. par act. des nitrates de S ₅ As ₂ dissout ds. NaOH	S ₅ As ₂ dissout ds. NaOH versé ds. nitrates
Na	pas de précipité	AsS ₄ Na ₃ , 8H ₂ O As ₂ S ₇ Na ₄	comb. des 2 sulfures	Ann. Chim. Phys. 32, 266 288/179, 1826	col. jaune	col. jaune
K	pas de précipité	AsS ₄ K ₃ , H ₂ O As ₂ S ₇ K ₄ AsS ₃ K	"	Ann. Chim. Phys. 32, 179 180, 1826	jaune	jaune
Mg	précipité jaune	AsS ₄ Mg ₃ , nH ₂ O As ₂ S ₇ Mg ₂ , nH ₂ O As ₄ S ₁₅ Mg ₅ , 3H ₂ O	S ₅ As ₂ en sol. + (SH) ₂	Ann. Chim. Phys. 18, 201, 1879	blanc jaune clair	blanc jaune clair
Ca	précipité jaune	Ca(AsS ₂) ₄ 10 H ₂ O brun	"		blanc jaune clair	blanc jaune clair
Ba	précipité	Ba ₂ As ₂ S ₇ jaune Ba ₃ (As ₂ S ₄) ₂ blanc Ba ₂ (AsS ₃)L en solution	H ₂ S + arséniate		blanc jaune clair blanc jaune clair	blanc jaune clair blanc jaune clair
Sr	précipité jaune	(AsS ₄) ₂ Sr ₃ , nH ₂ O	sulfure de Sr + pyrothio-ars.	Ann. Chim. Phys. 32, 166, 1826		
La	précipité serin				blanc jaune clair	blanc jaune clair
Ce	jaune serin	Ce ₂ As ₂ S ₇ jaune pâle	double décomp.		blanc jaune clair	blanc jaune clair
Co	violet	Co ₂ As ₂ S ₇ brun foncé	"		bleu vert marron foncé noir	bleu foncé noir
Ni	jaune clair	Ni ₂ As ₂ S ₇ noir	"		jaune marron clair marron foncé	marron clair marron foncé

THIOARSENATES (suite)

Cu	vert	$\text{As}_2\text{S}_7\text{Cu}_2$ noir	double décomp.	Pogg. Ann. 7,29,1826	verdâtre rouille	marron vert jaune orange
Ag	orange brunit	$\text{Ag}_4\text{As}_2\text{S}_7$ brun	double dé- comp. ou comb. des sulfures	Pogg. Ann. 7,150,1826	marron marron foncé	marron gris foncé
Zn	jaune serin	$\text{As}_2\text{S}_6\text{Zn}$ $\text{As}_2\text{S}_7\text{Zn}_2$ jaune	double décomp.	Pogg. Ann. 7,145,1826	blanc jaune clair	blanc jaune clair
Cd	jaune serin	$(\text{AsS}_4)_2\text{Cd}_3$ $\text{As}_2\text{S}_7\text{Cd}_2$ jaune	sel de Cd + thioarsé- niate de Na	Pogg. Ann. 7,146,1826	blanc jaune clair	blanc jaune citron
Tl	rouge orange				jaune orange rouge marron	jaune orange rouge marron
Pb	orange clair	$\text{Pb}_2\text{As}_2\text{S}_7$ brun $\text{Pb}_3(\text{AsS}_4)_2$ brun rouge	double décomp.		blanc ocre orange marron marron foncé	blanc marron rouge brun rouge

THIOARSENITES

Nitra-tes de	NH ₃ liquide S ₃ As ₂	Bibliographie produits dans H ₂ O ou par voie sèche	Modes de préparation	Références
Na	pas de précipité	AsS ₃ Na ₃ ; As ₂ S ₅ Na ₄ AsS ₂ Na; As ₇ S ₅ Na ₂ As ₃ S ₅ Na, As ₄ S ₇ Na ₂	fusion des deux sulfures	Ann.Chim.Phys. <u>32</u> , 266-280, 1826
K	" " "	AsS ₃ K ₃ , AsS ₂ K As ₂ S ₅ K ₄ , As ₄ S ₉ K ₆	"	J.Prakt.Chim. <u>14</u> , 23-29, 1876
Mg	précipité blanc	As ₂ S ₅ Mg ₂ , 8H ₂ O (AsS ₂) ₂ Mg, 5H ₂ O (AsS ₃) ₂ Mg ₃ , 9H ₂ O (jaune)	mélange équi- valent de 2 solut.de S ₃ As ₂ et (SH) ₂ Mg	J.Prakt.Chim. <u>12</u> , 295, 1875.
Ca	" "	S ₄ As ₂ Ca, 2 H ₂ O S ₅ As ₂ Ca, 9 H ₂ O S ₁₀ As ₂ Ca ₇ , 25H ₂ O	fusion des deux sulfures ou mélange de S ₃ As ₂ et (SH) ₂ Ca	Bull.Soc.Chim. <u>45</u> , 903, 1929
Ba	" "	S ₄ As ₂ Ba, 2 H ₂ O S ₅ As ₂ Ba ₂ , 2 H ₂ O S ₆ As ₂ Ba ₃ , 14H ₂ O	sol.de S ₃ As ₂ et (SH) ₂ Ba	J.Prakt.Chim. <u>12</u> , 295, 1875 <u>14</u> , 145, 1876 <u>16</u> , 95, 1877
Sr	" "	S ₆ As ₂ Sr ₃ , 6 H ₂ O S ₅ As ₂ Sr ₂ , 7 H ₂ O	sulfure de Sr + pyrothioarsé- niate de Na	Bull.Soc.Chim. <u>45</u> , 903, 1929
La	" "			
Ce	" crème	Ce ₂ As ₂ S ₅ orangé	double décomp.	
Co	" "	Co ₂ As ₂ S ₅ brun foncé à noir	double décomp.	
Ni	" blanc	Ni ₂ As ₂ S ₅ noir	double décomp.	
Cu	" vert	As ₂ S ₅ Cu ₂ noir (AsS ₃) ₂ Cu ₃ brun	" "	Pogg.Ann. <u>7</u> , 29, 1826
Ag	précipité brun foncé	Ag ₄ S ₄ As ₂ brun clair	" "	Pogg.Ann. <u>7</u> , 150, 1826
Zn	précipité blanc	As ₂ S ₄ Zn jaune citron	solutions mélange équimo- léculaire des 2 sulfures	Pogg.Ann. <u>7</u> , 145, 1826
Cd	" "	(AsS ₃) ₄ Cd ₃	sel de Cd+S ₃ As ₂	Pogg.Ann. <u>7</u> , 146, 1826
Tl	" rouge brun rouge	aucune indica- tion		
Pb	précipité jaune	As ₂ S ₄ Pb brun rouge à noir As ₆ S ₁₃ Pb ₄ As ₄ S ₉ Pb ₃ As ₂ S ₅ Pb ₂ As ₂ S ₇ Pb ₄	produits miné- raux naturels	Z.Anorg.Chem. <u>18</u> , 442, 1898



CONCLUSION

Cette étude sur l'ammoniac liquide montre qu'en plus de ses propriétés de solvant, importantes et spécialement intéressantes, lorsqu'elles s'appliquent à des produits insolubles dans l'eau, il peut provoquer des réactions complexes qui rendent l'étude des produits formés dans NH_3 liquide très délicats.

Dans le cas particulier où nous nous sommes placés pour réaliser cette étude, c'est-à-dire dans celui des produits précipités au sein de NH_3 liquide, entre, d'une part, des solutions de nitrates métalliques variés et, d'autre part, d'un des sulfures signalés dans les tableaux (S_3As_2 , S_5As_2 , S_3Sb_2 , S_5Sb_2) on obtient des dérivés du genre thioarséniate, thioarsénite, thioantimonite, thioantimoniate, thiostannate et des sélénio-antimoniates.

Ces molécules renfermeraient des groupements NH , NH_2 , NH_3 mais il est impossible d'en préciser la composition, du fait de la formation de mélanges très difficiles à étudier chimiquement et du fait de la difficulté de se replacer d'une expérience à l'autre dans des conditions identiques.

L'utilisation de la radio-activité par mesure directe des activités des constituants, évite les séparations chimiques, mais est encore limitée par l'existence de mélan-

ges. Elle permet cependant des dosages beaucoup plus rapides.

Les réactions paraissent en général plus complexes dans NH_3 liquide que dans l'eau.

Les produits ainsi préparés, sans doute très nombreux, sont stables dans NH_3 liquide. Lorsqu'on les sépare de ce milieu, ils se décomposent plus ou moins rapidement suivant le dérivé envisagé.

Cette décomposition à l'air se fait avec évolution de teintes et dégagement d'ammoniac.

Enfin, une décomposition violente (par la chaleur) dans certains exemples, est nécessaire pour remettre en évidence les produits constitutifs de la molécule étudiée.

L'anion du dérivé métallique n'intervient pas dans les molécules étudiées.

On peut constater un parallélisme assez grand, si on compare avec ce qui se passe dans l'eau ou par voie sèche.

- dérivés thioarséniés,
- mélanges,
- instabilité à l'air ou à la chaleur,
- molécules de cristallisation (H_2O ou NH_3).

Autant de caractères qui se retrouvent dans les produits préparés dans NH_3 et les dérivés correspondants préparés dans l'eau par double décomposition ou par voie sèche.

Les teintes des dérivés obtenues dans NH_3 liquide sont assez différentes de celles des produits obtenus dans l'eau ou par voie sèche.

Cette étude met en évidence la possibilité d'utili-

sation de NH_3 liquide pour la préparation de nombreux nouveaux corps ou pour l'étude de réactions non étudiables ou difficilement étudiables dans l'eau.

Ces applications s'ajoutent à celles signalées par différents auteurs pour préparer des produits exempts d'eau et pour réaliser de nombreuses réactions de chimie organique.

Elles montrent l'importance que peut prendre le solvant au cours des réactions et ouvre le champ à un vaste plan de recherches dans un milieu réactionnel différent de l'eau.

NH_3 liquide paraît également pouvoir être utilisé pour l'étude de réactions d'échange qui ne se réalisent pas dans l'eau, dans le but de réunir de nouvelles informations sur le comportement de NH_3 liquide ou sur la chimie de corps utilisés, ou préparés dans ce milieu.

L'utilisation des isotopes radioactifs permet également de suivre sans difficulté analytique des déplacements de cations et, d'une manière plus générale, des études d'entraînement, de déplacement, de solubilité de produits variés.

L'ensemble de cette étude réunit quelques idées et résultats sur une grande série de travaux qui pourraient être réalisés dans NH_3 liquide, en comparaison avec ceux déjà réalisés dans l'eau.

Elle montre aussi l'accroissement de la complexité des réactions qui se produisent lorsqu'on passe de l'utilisa-

tion de l'eau comme solvant à celle de l'ammoniac liquide.

Je remercie Madame Joliot-Curie qui m'a accueillie dans son laboratoire. Monsieur Daudel qui m'a suggéré le sujet de thèse et m'a toujours guidée dans mon travail, Madame Daudel et tous les chercheurs du laboratoire dont les suggestions m'ont toujours été de la plus grande utilité.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Etat actuel de la Chromatographie.

Vu et approuvé:

Paris, le 9 Juin 1947.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. CABANNES.

VU
et Permis d'imprimer:

Le Recteur de l'Académie
de Paris,

G. ROUSSY.

